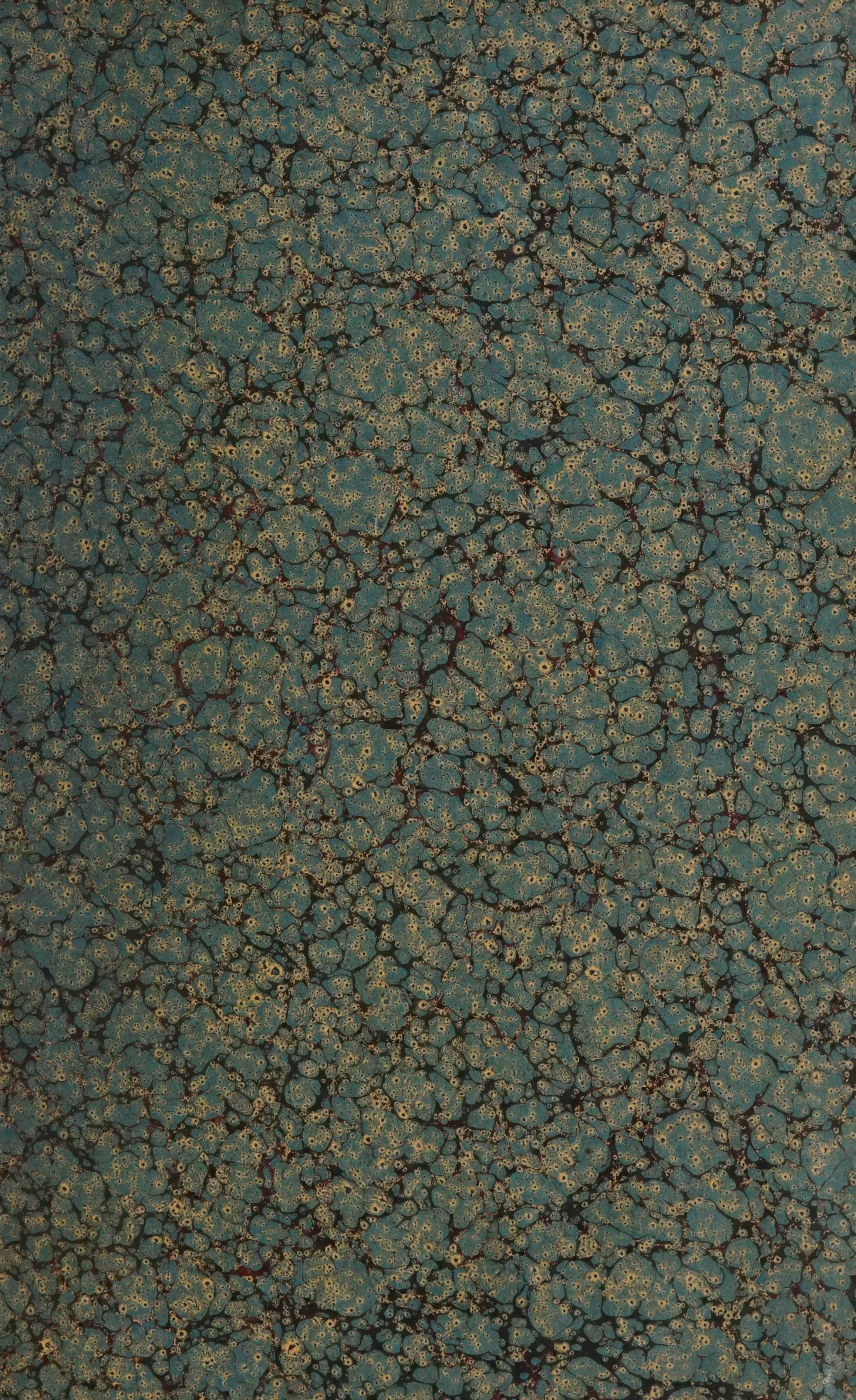


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — Ire PARTIE

VINGT-NEUVIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

PARIS. — IMPRIMERIE L. BAUDOIN ET C^e^, 2, RUE CHRISTINE.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte rendu des Académies et Sociétés savantes et Revue des progrès accomplis dans les Sciences physiques chimiques et naturelles

---

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET DES BREVETS FRANÇAIS ET ÉTRANGERS

INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE DES ARTS CHIMIQUES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE DE PUBLICATION

JOURNAL MENSUEL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME VINGT-NEUVIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1887

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — 1re PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr QUESNEVILLE

Seul Propriétaire et Éditeur dudit Journal

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — Ire PARTIE

Livraison 541 — JANVIER — Année 1887

INDUSTRIE DE LA SAFRANINE

Par le Dr Otto Muhlhaeuser, à Buffalo (N.-Y.).

On vend dans le commerce, sous le nom de Safranine, une très belle matière colorante d'une teinte d'un magnifique rouge ponceau tirant un peu sur l'écarlate. Signalée pour la première fois par M. Willm, elle a été introduite dans la pratique industrielle par M. Perkin en 1868.

Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour sa préparation et on doit à MM. Hoffmann et Geiger, Witt, Nietzki et Bindschedler des recherches importantes sur son mode de formation et sa constitution.

La safranine prend naissance par l'action successive de l'acide nitreux, d'un réactif réductant et d'un réactif oxydant sur les huiles lourdes, mélange de bases qui distille dans la fabrication de la fuchsine.

Cette opération absorbe entièrement la paratoluidine et laisse échapper une certaine quantité d'aniline et d'orthotoluidine. Ce résidu est la matière première de la fabrication de la safranine.

Voic. les points d'ébullition de quelques échantillons d'huile :

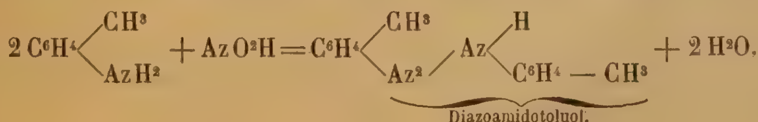
I.	Jusqu'à 196°	4	pour 100.
	— 197°	27	—
	— 198°	90	—
II.	Jusqu'à 193°	3	pour 100.
	— 194°	6	—
	— 195°	14	—
	— 196°	47	—
	— 197°	75	—
	— 198°	90	—

On se sert aussi d'un mélange de :

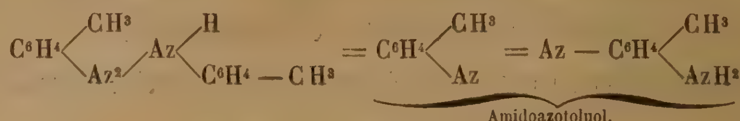
80 pour 100 orthotoluidine
et 20 — aniline,

mélange d'huile donnant des résultats excellents.

Le corps qui prend naissance par l'action de l'acide nitreux sur l'huile en excès est le diazoamidotoluol. L'équation suivante représente son mode de formation :

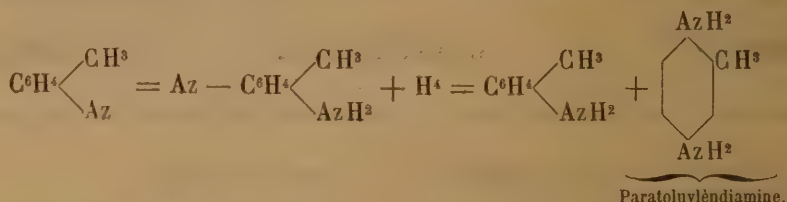


Le diazoamidotoluol se convertit en son isomère sous l'influence d'une température modérée,



et c'est l'amidoazotoluol qu'on cherche à engendrer en quantités terminées.

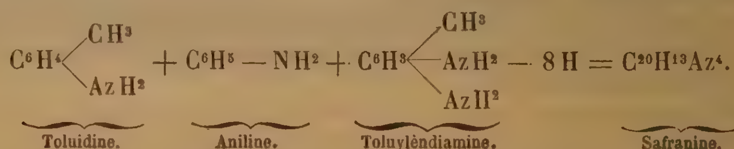
La réduction de l'amidoazotoluol, soit par du zinc, soit par du fer, donne naissance au paratoluylèndiamine :



La safranine résulte de l'oxydation :

1 mol. paratoluylèndiamine
1 — orthotoluidine
1 — aniline,

mélange d'amines qu'on engendre après des procédés que nous allons décrire. Les molécules se soudent après avoir perdu 8 atomes d'hydrogène. Les équations suivantes représentent son mode de formation :



La réaction qui donne naissance à la safranine a été élucidée par les travaux de MM. Witt, Nietzki et Bindschedler. Ces chimistes distingués, auxquels l'industrie des couleurs doit un grand nombre des plns belles recherches, ont trouvé un mode de formation pour toute une classe de safranines, constatant qu'on reçoit toujours une matière rouge appartenant à la classe des safranines en oxydant dans des solutions neutres une molécule d'une paradiamine avec deux molécules d'une monamine, à moins que dans l'une de ces deux molécules de monamine, l'hydrogène 1.4 soit encore à substituer.

L'industrie a profité de ces recherches et on a commencé à fabriquer des produits — que l'on prépare dans des quantités plus ou moins grandes — par oxydation de :

I.	1 molécule paraphénylèndiamine,	
	2 molécules aniline.	
II.	1 molécule paratoluylèndiamine,	
	1 —	paratoluidine,
	1 —	aniline.
III.	1 molécule phénylèndiamine,	
	1 —	diméthylaniline,
	1 —	paratoluidine.

Ces produits ont tous à peu près la même nuance tirant plus ou moins du jaune dans le bleu, mais c'est surtout la safranine proprement dite, qui est l'objet de l'industrie. Voici comment elle s'exécute :

1° — *Préparation de la matière nitrée.*

On verse dans une marmite en fonte émaillée, munie d'un agitateur en bois et placée dans un double fond où l'eau froide puisse circuler et se renouveler rapidement :

30 kilogrammes d'huile
et 9 kilogrammes de nitrite de soude.

Une bouteille à robinet et remplie avec 13 kilogrammes 1/2 d'acide muriatique est superposée à la marmitte.

Le courant de l'acide est conduit par un tube au fond de la marmite, qui contient le mélange des bases dont la température doit être maintenue à 20-22° au moyen d'un courant d'eau froide circulant dans le double fond.

Pendant toute la durée de l'opération, on agite la masse afin de renouveler les surfaces.

Au bout de six heures l'opération est terminée, on a produit une masse visqueuse surnageant sur une dissolution de chlorure de sel, qui est complètement soutirée et séparée du goudron par un siphon en verre. On transvase alors la masse dans une marmite émaillée, offrant une capacité de 300 litres environ, et placée dans un bain d'eau servant en même temps pour chauffer et pour refroidir selon les circonstances demandées.

La masse est soumise à la température modérée de 35-40° pour transformer le diazoamidotoluol en amidoazotoluol. Un thermomètre est introduit dans la matière. Accusant une température de 40°, on cesse de chauffer et on laisse la réaction s'achever d'elle-même pendant la nuit.

2° *Réduction de l'amidoazotoluol.*

On effectue cette réduction à l'aide du fer en limaille et de l'acide chlorhydrique. Pour cela on fait couler doucement, et pendant deux heures, un mélange de :

68 kilogrammes d'acide muriatique,
50 kilogrammes d'eau

dans la masse, en remuant et évitant une température plus haute que 30°. Cette opération terminée, on ajoute peu à peu 36 kilogrammes de limaille de fer pendant une heure. La température s'élève, on évite une élévation au-dessus de 30°, ce qui s'effectue facilement par un courant d'eau froide, qu'on fait passer par le double fond. On remue toujours avec un agitateur en bois, et, au bout de cinq heures, la plus grande partie du fer est dissoute, la réduction est terminée : l'amidoazotoluol est dédoublé en orthotoluylèndiamine et toluidine.

On reconnaît que la réduction est terminée lorsqu'un échantillon du liquide, une « tâte » introduite dans une éprouvette et agitée avec la même quantité d'éther, donne un extrait incolore, ce qu'on voit très facilement en versant l'éther surnageant sur un morceau de papier à filtrer. Le papier n'est pas coloré par l'éther si la réduction est complète, mais des traces d'amidoazotoluol s'accusent sur le papier par une coloration jaune. Dans ce dernier cas, il faut continuer à remuer le liquide jusqu'à ce que les dernières traces d'amidoazotoluol soient disparues.

3° *Oxydation.*

Le liquide incolore est séparé du fer non attaqué et transvasé dans une cuve en bois de 6.000 litres environ, munie d'un agitateur. La dissolution des bases est diluée à 3,000 litres d'eau. On ajoute 40 kilogrammes de craie en poudre et on porte la température du liquide à 10-12° au moyen de morceaux de glace.

Une dissolution froide de 42 kilogrammes de bichromate dans potasse en 400 kilogrammes d'eau, qu'on a préparée à l'avance dans une chaudière close, est alors chassée

rapidement dans la cuve au moyen d'une pompe à air. Le tout est bien mélangé pendant 10 minutes. Le liquide devient vert, bleu, et le jour suivant il est rouge.

On fait bouillir, en y faisant barboter un courant de vapeur, et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que la coloration rouge soit bien développée.

Le liquide rouge est soutiré dans un monte-jus d'une capacité de 6,000 litres environ et mis sous pression d'une pompe à air. En ouvrant un robinet, tout à fait au fond du monte-jus, on envoie alors tout son contenu dans un filtre-presse où le liquide arrive bien chaud et où il laisse déposer le résidu insoluble.

Ce résidu renferme, indépendamment d'une certaine quantité de substance de nature ulmique, des matières violettes, un peu de carbonate de chaux et d'oxyde de chrome. Le liquide chaud, qui a été chassé par pression à travers les feutres du filtre-presse, est conduit dans de grandes bâches en tôle.

Les résidus insolubles sont détachés du feutre. On les extrait une fois en les faisant bouillir avec 1,000 litres d'eau dans le monte-jus. La filtration est exécutée comme nous venons de le mentionner.

Pour achever l'opération, il faut précipiter la solution un peu refroidie par 800-1000 kilogrammes de sel marin. On reconnaît que la précipitation est finie lorsqu'un morceau de papier à filtrer, plongé dans le liquide, retient des flocons bruns sur un fond incolore, c'est-à-dire lorsque le papier ne se colore plus.

La précipitation terminée, on transporte la safranine, au moyen d'un monte-jus, dans un filtre-presse, où elle se sépare des eaux mères.

Les tourteaux, bien séchés par un courant d'air que l'on fait passer dans la presse, sont détachés; ils représentent une masse brune.

4° *Purification.*

Dans une cuve en bois offrant une capacité de 2,000 litres et remplie avec de l'eau bouillante sont mis les tourteaux.

L'eau bouillante enlève la safranine et une certaine quantité de matières violettes. Il s'agit alors de purifier la safranine, de la séparer des étoffes qui ont pris naissance avec elle. Pour cela on met à profit :

1° L'effet oxydant de l'acide chromique;

2° La solubilité de la safranine dans l'eau alcaline,

c'est-à-dire on met à profit les différences de propriétés des sels de la safranine et des matières violettes qui l'accompagnent, on sature avec du carbonate de soude : la safranine reste en dissolution dans la liqueur aqueuse et légèrement alcaline, les corps violets qui l'accompagnent se précipitent.

a) *Oxydation.* — On ajoute au liquide bouillant :

6 kilogrammes bichromate de potasse
et 6 kilogrammes acide sulfurique,

quantité qui est nécessaire pour la mise en liberté de l'acide chromique et pour avoir un léger excès d'acide sulfurique.

On fait bouillir pendant 20 minutes et on prélève une tâte qu'on apporte à juger dans la teinture. Si la teinture faite avec la tâte n'est pas assez pure, on ajoute encore un peu de bichromate; si elle est bonne, on sursature avec l'alcalin.

b) *Mise de carbonate.* — On sursature la liqueur rouge avec le carbonate de soude, la quantité qui est presque toujours nécessaire dans les conditions indiquées est 12 kilogrammes environ. Le carbonate précipite les matières violettes et le chrome.

La solution, débarrassée par passage d'un monte-jus et d'un filtre-presse de toutes les matières insolubles, est conduite dans des grandes bâches en tôle et précipitée par 400 à 500 kilogrammes de sel marin.

La safranine recueillie par les calicots d'un filtre-presse est détachée de la toile et pressée à haute pression par une presse hydraulique.

Après avoir convenablement coupé les tourteaux, on sèche la matière brune et humide sur des plaques en zinc dans une étuve chauffée à 50-60°.

Après dessication complète, on pulvérise la masse au broyeur et on la livre pour l'expédition.

Pulvérisée assez longtemps, la safranine représente une poudre brun noir. Dans deux systèmes de fabrication, et sortant de 60 kilogrammes d'aniline, on peut produire 36 kilogrammes de safranine.

5° *Description des appareils pour une production de* 36 *kilogrammes par jour.*

a) *Pour la nitration :* Deux chaudières émaillées, munies d'un agitateur et offrant une capacité de 160 litres, avec double fond, permettant l'introduction de l'eau froide.

b) *Pour la réduction :* Deux marmittes émaillés d'une capacité de 300 litres, avec double fond, permettant l'introduction de l'eau et de la vapeur.

c) Deux cuves pour l'oxydation à 6,000 litres, munies d'un agitateur.

d) Un grand monte-jus de 5,000 litres.

e) Un filtre-presse de 18 chambres.

f) Quatre bâches en tôle d'une capacité de 10,000 litres pour la réception du liquide filtré.

g) Denx monte-jus et un filtre-presse pour le carmin brut.

h) Deux cuves à purifier à 2,000 litres, avec monte-jus et filtre-presse de 6 chambres.

i) Deux bâches à 10,000 litres pour la réception de la liqueur purifiée.

k) Un monte-jus et un filtre-presse pour le carmin purifié.

Les monte-jus *g*, *h* et *k* offrent une capacité de 3,000 litres.

Voici une table qui résume la quantité des matières premières :

	N°	ÉCHAPPÉ.	ACIDE muriatique.	NITRITE de soude.	FER.	ACIDE muriatique.	CRAIE.	BICHROMATE.	SEL.	CARBONATE de soude.	ACIDE sulfurique.	RENDENENT.
Carmin brut.	I.....	30	13.5	9.0	36	68	40	42	1.000	»	»	»
	II.....	30	13.5	9.0	36	68	40	42	800	»	»	»
Carmin pur..	I.....	»	»	»	»	»	»	6	400	12	6	18
	II.....	»	»	»	»	»	»	6	500	12	6	18
TOTAUX.......		60	27.0	18.0	72	136	80	96	2.700	24	12	36

Procédé pour déterminer le nombre des groupes méthoxyles (OCH^3) **contenus dans un dérivé organique.**

Par ZEISEL.

(*Monatshefte für Chemie*, t. 6, p. 989.)

L'auteur décrit une méthode très commode et qui s'est montrée très exacte pour déterminer le nombre de groupes métoxyles que peut renfermer un composé organique. Ce procédé, qui a surtout été appliqué aux dérivés de la papavérine, pourra certainement être employé avec avantage pour beaucoup d'autres corps. Il consiste à chauffer la combinaison métoxylée avec de l'acide iodhydrique (préparé au moyen du phosphore et de densité $d = 1.68$), et à recevoir l'iodure de méthyle, qui se dégage, dans une solution alcoolique de nitrate d'argent (2 parties de sel d'argent, 5 parties d'eau et 45 centimètres cubes d'alcool absolu). Il se forme de l'iodure d'argent : 1 (AgI) correspond à 1 (OCH^3).

RECHERCHES SUR LA PAPAVÉRINE

Par GUIDO GOLDSCHMIEDT.

Monatshefte für Chemie, t. 4 (1883), p. 704; t. 6 (1885), p. 372, 667, 954; t. 7 (1886), p. 485.)

Plusieurs formules ont été proposées par différents chimistes pour la papavérine. D'après Merck (1), Andersen (2), Jaergensen (3), How (4), cet alcaloïde aurait pour composition $C^{20}H^{21}AzO^4$. D'après Hesse (5), Beckcet et Wrigth (6), la formule serait au contraire $C^{21}H^{21}AzO^4$. Avant de s'occuper de la constitution du corps, il était indispensable d'être fixé d'une façon certaine sur sa composition centésimale; aussi l'auteur a-t-il effectué sur un produit parfaitement purifié et sur beaucoup de ses sels de nombreuses analyses. Elles l'ont conduit à adopter la formule en C^{20}.

L'alcaloïde à l'état de pureté constitue des cristaux rhombiques fusibles à 147-148°, à peine solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant, la benzine et l'acide acétique. Il donne à chaud avec l'acide sulfurique une coloration violette.

L'application de la méthode de Zeisel (7) montre que la papavérine contient 4 groupes OCH^3. Le produit qui résulte de cette action de l'acide iodhydrique contient 4 (OH) à la place des 4 (OCH^3). L'auteur appelle ce phénol *Papavéroline*.

Si on fait agir la potasse fondante sur la papavérine, on obtient comme produits principaux de la diméthylhomopyrocatéchine, de l'acide protocatéchique et de la méthylamine.

Ces faits sont très importants pour l'étude de la constitution de l'alcaloïde; mais c'est surtout dans les produits de l'oxydation à différents degrés qu'on trouve les indications les plus complètes qui ont permis d'arriver à une certitude presque absolue sur sa structure moléculaire. L'auteur a effectué cette oxydation au moyen du permanganate de potasse et dans les conditions variées.

Oxydation de la papavérine par le permanganate de potasse en solution aqueuse et à chaud.

Sur 30 grammes de papavérine finement pulvérisée on verse 1 litre d'eau, on chauffe, et on ajoute peu à peu une solution de 200 grammes de permanganate de potasse dans 3 à 4 litres d'eau bouillante. On fait passer un courant d'acide carbonique, et on continue de chauffer jusqu'à décoloration complète. Après refroidissement, on filtre; on épuise le précipité manganique par l'eau bouillante et l'on réunit la solution à la première liqueur. En épuisant le précipité par l'alcool bouillant, on récupère la papavérine non attaquée.

La solution aqueuse est évaporée et le résidu salin, pulvérisé, est de nouveau épuisé par l'alcool bouillant. On évapore l'extrait, et on dissout dans l'eau; on traite alors par l'acide chlorhydrique tant qu'il se précipite quelque chose; par cristallisations répétées dans l'eau, dans l'alcool concentré et étendu et dans l'éther le précipité se scinde en un acide fusible à 180° (A) et en un acide fusible à 233° (B).

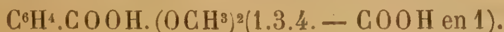
La liqueur est épuisée plusieurs fois par l'éther, et, après concentration, par l'alcool. L'extrait éthéré abandonne un acide fusible à 180° (C), tandis que l'extrait alcoolique,

(1) *Liebig's Annalen*, t. 66, p. 125, et t. 73, p. 50.
(2) *Idem*, t. 94, p. 235.
(3) *Journal für prakt. Chem.* [2], t. 2, p. 441.
(4) *Liebig's Annalen*, t. 92, p. 336.
(5) *Idem*, t. 153, p. 75, et *Suppl*, t. 8, p. 289.
(6) *Journal of the Chemical Society*, 1876, t. 1, p. 653.
(7) *Monatshefte für Chemie*, 1885, t. 6, p. 989.

traité par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour transformer tout le potassium en sulfate, laisse déposer un acide identique à l'acide B. On ajoute aux eaux mères de cet acide de l'alcool : le sulfate de potasse se précipite. On évapore alors l'alcool et on traite par le sulfate de cuivre ; il se forme un précipité qui soumis à l'action de l'acide sulfhydrique donne un mélange d'acide oxalique et d'un acide fusible à 249° (D). Les deux acides sont séparés par cristallisation fractionnée.

Acide A.

L'acide A, fusible à 180°, est soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther, sublimable. Ses propriétés concordent complètement avec celles de l'éther diméthylique de l'acide protocatéchique ou acide vératrique.



$$C^6H^4.COOH.(OCH^3)^2(1.3.4. — COOH \text{ en } 1).$$

Acide C.

Cette substance fond à 180°. Elle cristallise de sa solution aqueuse saturée bouillante en aiguilles. Elle est plus soluble dans l'eau que l'acide vératrique. L'acétate de plomb donne dans cette solution aqueuse un précipité blanc gélatineux soluble dans un excès de réactif.

Le nitrate d'argent produit un précipité semblable qui disparaît à chaud, mais qui se reforme à l'état cristallin par refroidissement.

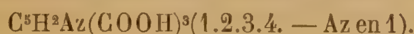
Le perchlorure de fer donne un précipité rouge jaune. En définitive, le corps a toutes les propriétés de l'acide hémipique. $C^6H^2(COOH)^2(O.CH^3)^2(1.2.3.4)$.

Acide D.

Cet acide fusible à 249° est, sans aucun doute, identique avec l'acide carbocinchoméronique de Weidel (acide α-tricarbopyridique).

Ils ont les mêmes propriétés : même point de fusion, même coloration rouge des solutions aqueuses avec le sulfate de fer, même réaction avec les sels de cuivre et d'argent, enfin même forme cristalline.

Skraup (1) a montré que cet acide avait pour constitution



$$C^5H^2Az(COOH)^3(1.2.3.4. — Az \text{ en } 1).$$

C'est la première fois que l'on retire d'un alcaloïde de l'opium un acide tricarbopyridique, et cet acide est précisément le même que celui que de nombreux chimistes, Weidel, Skraup, Hoogewerf et van Dorp, Ramsay et Dobbie, ont obtenu par oxydation de différents alcaloïdes du quinquina. Il n'est pas douteux que dans ce dernier cas l'acide tricarboxylique provient de la destruction d'une quinoléine. Il est donc très probable aussi que la papavérine contient un groupe quinoléique.

Acide B.

Cet acide est le principal produit de la réaction. Il fond à 233°. A l'état de pureté, il se présente sous forme de poudre blanche, cristalline, brillante. Il a pour formule $C^{16}H^{13}AzO^7$. Il n'a pu être identifié avec aucun corps connu.

L'auteur l'appelle *acide papavérique*. Il en a préparé un très grand nombre de sels et un dérivé mononitré.

L'acide papavérique se décompose en fondant. Il y a dégagement d'acide carbonique et il reste un résidu qui contient un acide $C^{15}H^{13}AzO^5$, l'*acide pyropapavérique*.

Fondu, au creuset d'argent, avec de la potasse caustique, l'acide papavérique donne de l'acide protocatéchique. Avec de la phénylhydrazine, il fournit une combinaison $C^{16}H^{13}AzO^6 : Az^2C^6H^6$. Il contient donc un groupe aldéhydique ou un groupe acétonique.

---

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 1, p. 800.

Si on lui applique la réaction de Zeisel, on reconnaît qu'il contient 2 groupes (OCH^3).

En résumé, dans cette oxydation de la papavérine on obtient les corps suivants :

Acide papavérique	$C^{16}H^{13}AzO^7$
Acide vératrique	$C^9H^{10}O^4$
Acide hémipique	$C^{10}H^{10}O^6$
Acide α-tricarbopyridique	$C^8H^5AzO^6$

Il se forme en outre de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et un peu d'acide carbonique.

Les rendements ont été les suivants, sur 232 grammes de papavérine :

	gr.
Papavérine employée	232
Papavérine récupérée	27,5
Papavérine oxydée	204,5

qui ont donné en produits purs :

	gr.	
Acide papavérique	40,2	
Acide vératrique	9,9	
Acide hémipique	6,8	
Acide α-tricarbopyridique	12,0	(1)
Acide oxalique	12,4	(1)

Il faut, en outre, ajouter des mélanges d'acides qui n'ont pas été immédiatement séparés et qui ont été réunis à des produits d'oxydations postérieures.

	gr.
Acide vératrique et acide papavérique	5,5
Acide oxalique et acide α-tricarbopyridique	13,5

En somme, 204 gr. 5 de papavérine ont donné 100 gr. 3 de produits cristallisés, soit un rendement de 50 pour 100 de l'alcaloïde employé.

Si on compare les formules de tous ces acides et si on les rapproche de celle de la papavérine elle-même, on arrive nécessairement à cette conclusion que l'acide papavérique constitue le premier terme d'oxydation de la papavérine et c'est par oxydation ultérieure de cet acide que se produisent, d'une part, l'acide vératrique ou l'acide hémipique, et, d'autre part, l'acide α-pyridinetricarboxylique. Pour le prouver d'une façon certaine, il faudrait arriver à transformer directement par oxydation l'acide papavérique en ces derniers acides. Cela n'a pu encore être fait. On a vu, toutefois, que l'action de la potasse caustique transforme, avec un bon rendement, l'acide papavérique en acide protocatéchique.

On sait que tous les alcaloïdes de l'opium contiennent à la fois des groupes benzéniques et des groupes pyridiques, qui, par oxydation, se dédoublent nettement en produits non azotés et en produits azotés.

La papavérine offre donc le premier exemple d'un alcaloïde de l'opium qui, par oxydation, donne un produit contenant encore réunis les noyaux pyridique et benzénique.

Le raisonnement suivant permet de prévoir quelle doit être la constitution de l'acide papavérique.

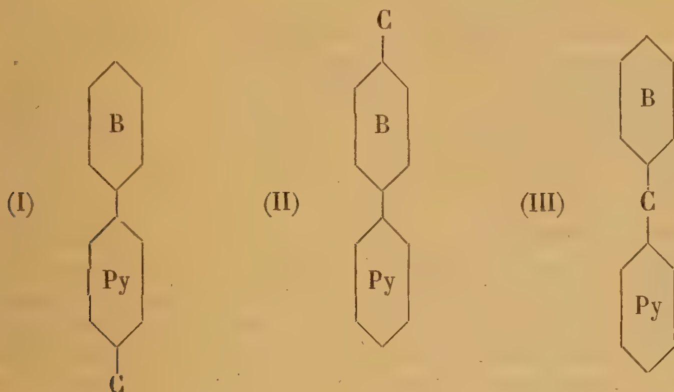
Cet acide étant bibasique, il possède 2 groupes COOH. En outre, comme il donne naissance aux acides vératrique et hémipique, les deux groupes métoxyle (OCH^3) qu'il contient doivent se trouver dans un noyau phénylique.

Si des 16 carbones de l'acide papavérique on retranche C^4 provenant des 4 éléments précédents, il reste C^{12}. Comme l'acide doit contenir un groupe phénylique et un groupe

(1) Ces deux nombres sont un peu faibles; dans le travail, on a perdu une petite quantité du mélange des deux derniers acides.

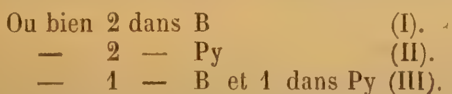
pyridique, qui contiennent 11 carbones, il en reste un dont on ne s'explique pas la nature. Ou bien il appartient à une chaîne latérale, ou bien il sert à souder les deux noyaux.

On arrive ainsi pour la formule générale de l'acide papavérique à l'un des schémas suivants :



Il est facile de voir que le schéma (III) ne peut convenir. En effet, des 7 atomes d'oxygène de l'acide papavérique, 6 entrent dans les hydroxyles ou dans les métoxyles. Le septième n'existe sûrement pas à l'état d'hydroxyle; il serait donc à l'état kétonique et l'acide papavérique serait un acide dicarboxylique d'une phényl-péridyl-kétone-dimétoxylée.

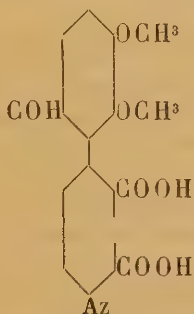
Les groupes (OCH^3) se trouvent certainement dans le noyau benzénique; quant aux groupes COOH, on ne peut les répartir que de la manière suivante :



Ou bien	2	dans	B	(I).
—	2	—	Py	(II).
—	1	—	B et 1 dans Py	(III).

Les hypothèses (1) et (3) sont inacceptables, car elles n'expliquent pas la formation d'un acide tricarbopyridique. L'hypothèse (2) est également impossible, car elle est inconciliable avec la formation de l'acide hémipique.

La formule de l'acide papavérique ne peut donc correspondre qu'aux schémas (I) ou (II) d'après lesquels ce serait un dérivé de la phénylpyridine. Si on cherche alors à construire une formule de structure répondant à la composition empirique et permettant d'expliquer les phénomènes observés, on arrive à la formule suivante :



Il peut sembler étonnant que l'on rencontre un groupe COH dans un reste aromatique d'un produit d'oxydation. Mais son existence est prouvée par la formation d'une combinaison phénylhydrazinique. En outre cela n'a rien d'invraisemblable si on se rappelle la formation d'acide opianique $C^6H^2.COH.COOH.OCH^3.OCH^3$ (1.2.3.4) et même de méconine $C^6H^2.CH^2OH.COOH.OCH^3.OCH^3$(1.2.3.4) dans l'oxydation de la nicotine.

Oxydation de la papavérine par le permanganate de potasse en solution sulfurique et à froid.

Dans la méthode d'oxydation qui a été décrite plus haut, on trouve dans les précipités manganiques, à côté de la base non attaquée, un corps insoluble dans l'acide sulfurique étendu, que l'auteur a nommé *Papavéraldine*, parce qu'il contient un groupe COH. On peut l'obtenir en grandes quantités en procédant de la manière suivante : on dissout 25 grammes de papavérine pure dans la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la formation du sulfate acide. On étend à un litre et on ajoute peu à peu 50 grammes de permanganate de potasse en solution à 2 pour 100. On laisse reposer à froid. La liqueur se décolore presque complètement. On achève la décoloration en faisant passer un courant d'acide sulfureux; on filtre, on lave le précipité manganique avec de l'eau et on l'épuise par l'alcool tant que ce dernier enlève encore quelque chose. Alors l'extrait est évaporé jusqu'à commencement de cristallisation; on laisse refroidir, et il se précipite un magma de cristaux jaunâtres de papavéraldine (13 grammes) presque pure. Une seule cristallisation suffit pour les purifier complètement. Le rendement en papavéraldine est de 50 pour 100 de la papavérine employée. Il a du reste encore pu être augmenté. Dans la solution aqueuse d'où se sont précipités le manganèse et la papavéraldine, on trouve encore plusieurs autres produits d'oxydation : un corps qui a la composition et les propriétés d'un acide dimétoxylcinchonique, de l'acide α-tricarbopyridique, de l'acide vératrique, de l'acide hémipique et de l'acide oxalique.

Papavéraldine. — La papavéraldine cristallise dans l'alcool; elle fond à 210°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, la ligroïne et l'éther, un peu mieux dans la benzine, très soluble dans le chloroforme. Elle se dissout en jaune-citron dans les alcalis fixes et carbonatés. L'analyse lui assigne la formule $C^{20}H^{19}AzO^5$.

Elle se combine avec la phénylhydrazine. Ce corps $C^{20}H^{19}AzO^4 : C^6H^6Az^2$ se dissout dans l'acide acétique; l'eau précipite de cette solution des flocons jaunes fusibles à 80-81°.

Acide dimétoxycinchonique. — Ce nouvel acide cristallise dans l'eau en belles aiguilles jaunâtres qui contiennent 2 molécules d'eau de cristallisation et qui fondent à 200-205° en se décomposant. Il répond à la formule $C^{12}H^{11}AzO^4$.

En le traitant par l'acide iodhydrique, d'après la méthode de Zeisel, on reconnaît qu'il contient 2 (OCH^3). Le produit obtenu dans cette réaction donne des aiguilles jaunes (iodhydrate d'acide dioxycinchonique) qui distillées avec de la poudre de zinc fournissent de la quinoléine.

L'acide $C^{12}H^{11}AzO^4$ est donc bien un acide diméthyloxycinchonique. Mais on ne peut encore rien dire de la position des groupes OCH^3; toutefois, il sont sûrement placés dans le noyau benzénique.

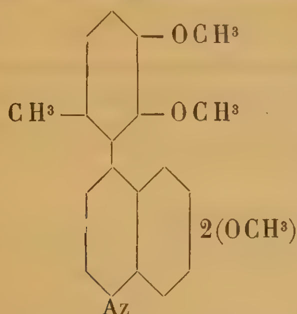
Structure de la papavérine.

On a vu que l'acide papavérique était un dérivé de la γ-phénylpyridine. D'un autre côté, la production d'acide α-tricarbopyridique dans l'oxydation de la papavérine doit faire présumer que cet acide provient de la destruction du noyau benzinique d'une quinoléine, comme l'acide cinchonique ou l'acide quinique dans les alcaloïdes du quinquina.

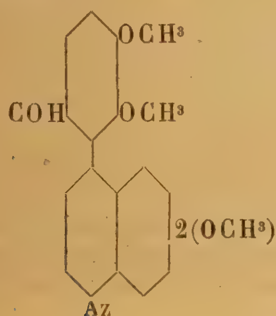
Cette présomption se trouve changée en certitude par la production d'acide diméthyldioxycinchonique dans certaines oxydations de la papavérine. Celle-ci est donc un véritable dérivé d'une phénylquinoléine, de la γ-phénylquinoléine, la seule qui soit encore inconnue.

Des 4 (OCH^3) de la papavérine, 2 ont leur place bien déterminée et il n'est pas douteux que le COH de l'acide papavérique ou de la papavéraldine provient de l'oxydation d'un groupe CH^3; mais pour les 2 autres métoxyles, on ne voit pas où ils doivent être placés. On sait seulement qu'ils se trouvent dans le noyau benzénique du groupe quinoléique.

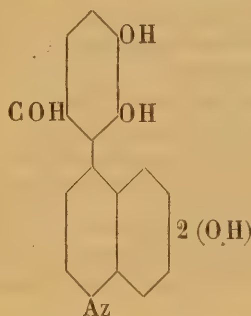
En définitive, on doit attribuer à la papavérine la formule de constitution



qui rend compte de tous les faits connus et qui s'accorde bien avec la formule $C^{20}H^{21}AzO^4$ donnée par l'analyse. Les formules de la papavéraldine et la papavéroline en découlent naturellement.



Papavéraldine.



Papavéroline.

REVUE DES BREVETS PRIS A BERLIN
CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES

Brevet H n° 6183.

Inscrit le 7 juin 1886. — Exposé le 9 août 1886.

Perfectionnements dans la préparation des acides naphtol-carboniques (acides oxynaphtoïques).

Addition au brevet P. R. n° 31240.

Par le Dr VON HEYDEN, BADEBEUL successeur.

Objet du brevet :

Préparation d'acides naphtolcarboniques en faisant agir sur les sels alcalins de l'α- ou du β-naphtol l'acide carbonique sous pression à une température de 120 à 145°.

Description :

Le procédé décrit dans le brevet principal (n° 31240) est modifié en ce qu'au lieu de faire agir l'acide carbonique sur le sel alcalin de l'α- ou du β-naphtol à la température ordinaire, on fait intervenir à la fois, pour déterminer la réaction, une température de 120-135° et la pression. Les acides naphtylcarboniques se forment, dans ce cas, absolument comme dans le procédé primitif; mais ils se transforment immédiatement en acides naphtolcarboniques neutres.

Brevet T n° 2704.

Inscrit le 16 février 1886. — Exposé le 16 août 1886.

Préparation d'acide benzidinemonosulfonique et matières colorantes dérivées de la combinaison tétrazoïque de cet acide.

Farbenfabriken Fr. Bayer, à Elberfeld.

Objet du brevet :

I. — Séparation de l'acide benzidinemonosulfonique d'avec les acides polysulfoniques qui pennent naissance en même temps dans l'action de l'acide sulfurique sur la benzidine, en déplaçant les acides de leur solution alcaline par l'acide acétique.

II. — Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, en faisant agir une molécule de la combinaison tétrazoïque préparée avec l'acide benzidinemonosulfonique, sur deux molécules d'une amine ou d'un phénol, comme :

Aniline, toluidines, xylidines, cumidines ;
α- ou β-naphtylamines ;
Phénol et ses homologues ;
α- ou β-naphtol ;
Résorcine et oxynaphtols ;
Acides phénolcarboniques ;
Acides α- et β-oxynaphtoïques ;
Acides sulfoniques dérivés des composés précédents.

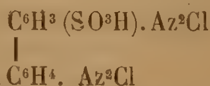
III. — Procédé de préparation de matières colorantes par l'action d'une molécule d'acide tétrazodiphénylmonosulfonique sur une seule molécule des amines, phénols, acides phénolcarboniques, acides amines ou phénolsulfoniques, énumérés sous le § II.

Description :

Nous avons reconnu qu'à côté des acides décrits dans notre brevet D. R. P., n° 27954, qui se forment lorsque l'on chauffe vers 170° la benzidine ou l'un de ses sels avec de l'acide sulfurique, prend naissance un cinquième acide, dérivé monosulfonique de la benzidine, dont les propriétés s'éloignent notablement de celles des acides benzidinepolysulfoniques. Lorsque l'on attaque la benzidine ou l'un de ses sels par l'acide sulfurique à 66°, le dérivé monosulfonique se forme presque exclusivement. On obtient le meilleur résultat on opérant d'après les indications suivantes :

Dans 2 parties d'acide sulfurique monohydraté (premier blanc), on dissout 1 partie de benzidine ou mieux de sulfate de benzidine, et l'on porte la température à 170° pendant une heure et demie environ. Le produit est étendu d'eau ; l'acide brut qui se sépare est recueilli, pressé, redissous dans un alcali pour séparer quelques traces de benzidine non transformée ; en additionnant la liqueur alcaline d'acide chlorhydrique ou sulfurique, on déplace l'acide benzidinemonosulfonique. Dans le cas où l'on aurait chauffé trop longtemps ou trop haut, et que l'acide monosulfonique soit accompagné d'acides polysulfoconjugués, on séparerait l'acide benzidinemonosulfonique en traitant la solution alcaline des acides mélangés par l'acide acétique, qui ne déplace que le dérivé monosulfonique.

L'acide benzidinemonosulfonique offre l'aspect d'un précipité blanc, formé de très petits cristaux, extrêmement peu soluble dans l'eau, même bouillante, et quasi insoluble dans l'alcool et l'éther. Les sels alcalins sont bien solubles dans l'eau, ainsi que sa combinaison tétrazoïque :



$$\begin{array}{l} C^6H^3(SO^3H).Az^2Cl \\ | \\ C^6H^4.\ Az^2Cl \end{array}$$

Celle-ci en s'unissant aux phénols, aux amines, à leurs acides sulfoniques au carboniques, engendre des matières colorantes dont la nuance et la solubilité tiennent le milieu

entre celles des couleurs correspondantes préparées avec le dérivé tétrazoïque de la benzidine et celles préparées avec les acides benzidinetétrazoïquepolysulfoconjugués. Ainsi, la couleur préparée avec le tétrazodiphényle et l'acide β-naphtylaminemonosulfonique est insoluble dans l'eau ; celle préparée avec l'acide tétrazodiphényldisulfonique est tellement soluble, au contraire, qu'elle ne peut plus être appliquée à la teinture du coton ; au contraire, celle que l'on obtient avec l'acide benzidinemonosulfonique, tout en étant bien soluble, teint le coton en bain neutre ou alcalin et lui communique de jolies nuances rouge violeté.

L'acide tétrazodiphénylmonosulfonique combiné à l'aniline ou à l'un de ses homologues, toluidines, xylidines, cumidine, ou à l'acide sulfoconjugué de l'une de ces amines, engendre des couleurs jaunes ; avec le phénol, la résorcine, l'α- et le β-naphtol, les acides mono- ou disulfoniques de ces composés, il fournit des couleurs ponceau-orangé jusqu'au ponceau-violeté ; avec l'α- et la β-naphtylamine ou leurs acides sulfoconjugués, des couleurs rouge bleuté fort belles ; enfin, avec les triamines mono-aromatiques, les éthers des phénols amidés, etc., des couleurs jaune rouge ou bleu rouge intense.

Ces diverses matières colorantes se préparent en faisant réagir une molécule d'acide tétrazodiphénylmonosulfonique sur deux molécules de l'amine, du phénol, etc..... Mais on peut augmenter dans une large proportion le nombre des matières colorantes de ce type, pratiquement faisables en préparant des combinaisons mixtes : on fera réagir, par exemple, une molécule du composé tétrazoïque sur une molécule d'un phénol en solution acidulée par un acide organique ; le composé intermédiaire, qui prend naissance dans ces conditions, est mis ensuite en réaction avec un autre phénol ou un acide phénol ou naphtolsulfonique en solution alcaline.

Exemple : — On met en suspension :

Acide benzidinemonosulfonique	10 kilogr.
Eau	20 —
Acide chlorhydrique à 21° Baumé	12 —

et l'on diazote avec :

Nitrite de sodium	5 kil., 300
Dissous dans eau	10 litres.

La liqueur de chlorure de tétrazodiphénylmonosulfoconjugué ainsi formé est coulée dans un bain tenant en suspension 20 kilog. d'acide β-naphtylamine-β-monosulfonique, et l'on ajoute de l'acétate de sodium jusqu'à ce que le précipité brun formé dès l'abord, ne s'entoure plus d'une auréole rougeâtre. Après 24 heures environ de contact, le précipité, maintenant de couleur rouge, est recueilli sur filtre, lavé, transformé en sel de sodium, puis séché. — On obtient ainsi une belle poudre rouge, aisément soluble dans l'eau, en une liqueur rouge bleutée très belle qui teint le coton non mordancé, sur bain alcalin bouillant, en belles nuances rouges rappelant celles de l'alizarine, et peu sensibles à l'action des acides.

Brevet D n° 2669.

Inscrit le 15 juin 1886. — Exposé le 23 septembre 1886.

Procédé de préparation d'indulines solubles en faisant réagir les diamines aromatiques sur les composés amidoazoïques; oxydation des matières colorantes sur la fibre.

Addition au brevet P. A. — D n° 2535.

Par Dahl et Cᵉ, à Barmen.

Objet du brevet :

1° Préparation d'indulines solubles par l'action des diamines de la benzine, des toluènes, des xylènes, sur le mono-éméthyle et monoéthylamidoazobenzol, sur les dérives amidoazoïques que l'on obtient en faisant agir les diazonaphtalines sur l'aniline, la tolui-

dine, les xylidines, les dérivés mono et diméthylés ou mono et diéthylés de ces amines, tels que :

Le monométhylamidoazobenzol ;
Le diéthylamidoazobenzol ;
L'éthylphénylamidoazobenzol ;
Le méthylnaphtylamidoazobenzol ;
Le diphénylamidoazobenzol ;
Le méthylcrésylamidoazobenzol, etc.

Dans le même but, on peut employer les acides sulfoconjugués de ces composés amidoazoïques, à la condition qne le groupe SO^3H soit contenu dans le groupement de leur molécule auquel se rattache le radical azoïque.

La réaction s'opère à la température de 180° environ.

2° Oxydation sur la fibre des indulines solubles obtenues suivant le § I^er^, au moyen d'agents d'oxydation comme le bichromate de potassium, le chlorate de potassium, le ferricyanure, le perchlorure de fer, etc..

Description :

A côté des composés amidoazoïques spécifiés dans notre brevet n° 2535, on peut employer aussi, pour préparer des indulines solubles, les amidoazo-dérivés suivants :

Monométhyl- et monoéthylamidoazobenzol ;
Monométhyl- et monoéthyleamidoazotoluène.

Ceux que l'on obtient par l'action des α- et β-diazonaphtaline sur :

L'aniline, les toluidines...;
La monométhylaniline, monométhyltoluidines...,
Les éthylanilines, éthyltoluidines...;
La diphénylamine, les diphényltotylamines. ..;
Le méthyldiphénylamine, l'éthyldiphénylamine...;

Les acides sulfoconjugués dérivés de ces composés amidoazoïques et de ceux mentionnés dans notre demande principale, à la condition que le groupe acide et le radical azoïque originaire soient contenus dans le même groupement moléculaire.

Tel est le cas, par exemple, pour l'acide amidoazobenzolmonosulfonique ordinaire, l'acide phénylamidoazotoluènesulfonique, etc.

On procède, avec ces composés, de la même manière qui est indiquée dans le brevet principal. Les matières colorantes qui prennent naissance sont influencées par la nature de la base directement unie au composé diazoïque beaucoup plus que par la nature de ce dernier ; c'est ainsi que l'acide phénylamidoazobenzolsulfonique, l'acide phénylamidobenzolazotoluènesulfonique, l'acide phénylamidobenzolazoxylènesulfonique donnent des matières colorantes de nuances très voisines, assez différentes, au contraire, de celles que l'on obtient avec l'acide tolylamidoazotoluènesulfonique, par exemple.

Toutes les matières colorantes ainsi obtenues se comportent comme celles préparées d'après le brevet principal, à l'égard des agents oxydants.

Brevet G n° 3698.

Inscrit le 3 mai 1886. — Exposé le 23 septembre 1886.

Préparation de dérivés de la quinizine par l'action de l'hydrazobenzol et de ses homologues sur l'éther acétylacétique et les produits de substitution de cet éther.

GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation de phénylméthoxyquinizine par l'action de l'éther acétylacétique sur l'hydrazobenzol.

Exemple :

On chauffe pendant 4 à 5 heures à 90-130° centigrades :

Hydrazobenzol	10 parties.
Éther acétylacétique	10 à 15 parties.

Après refroidissement, le produit est épuisé à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique étendu, bouillant : les divers extraits sont réunis et neutralisés par l'ammoniaque. La masse cristalline qui se sépare est recueillie sur filtre, lavée et redissoute à l'ébullition dans de l'acide sulfurique très étendu. La liqueur filtrée laisse déposer en se refroidissant la phénylméthoxyquinizine brute, que l'on purifie par plusieurs recristallisations dans l'eau ou dans l'éther.

Ce composé cristallise en belles aiguilles blanches, qui fondent vers 120°.

Brevet W n° 4211.

Inscrit le 5 juin 1886.—Exposé le 27 septembre 1886.

Préparation d'une matière colorante verte.

Par Gustaw Vendt, à Berlin.

Objet du brevet :

Matière colorante verte, obtenue en chauffant une solution de cyanure jaune additionnée d'acide oxalique et versant dans la liqueur chaude une dissolutipn également chaude de sulfate ferreux. Il se forme ainsi un précipité vert qui pourrait, uni à certains épaississants, être employé comme couleur.

Description :

A 15 parties de liqueur d'acide oxalique saturée à froid, j'ajoute 1 partie de cyanure jaune (liqueur également saturée à froid) et je chauffe le tout au bain-marie jusqu'à ce que le trouble bleu foncé, formé d'abord, ait viré au vert de mer. Je verse cette liqueur vert de mer opaque dans 15 parties d'une solution également saturée à froid de sulfate de fer et chauffée jusque vers 90°. Suivant que la liqueur oxalique de cyanure jaune a été chauffée plus ou moins longtemps, le précipité obtenu par l'action du fer offre une nuance différente, variant du vert bleu au jaune vert.

Après refroidissement, on décante la liqueur claire et l'on recueille le précipité coloré, que l'on sèche soit à l'air libre, à ta température ordinaire, soit dans une étuve, à la température du bain-marie.

Brevet F n° 2828.

Inscrit le 15 mai 1886. — Exposé le 27 septembre 1886.

Procédé de préparation des acides mono- et disulfoniques de la tétramétyldiamidobenzophénone et de la tétraéthyldiamidobenzophénone.

Farbwerke, ancienne maison Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Procédé de transformation des tétraméthyl- et tétraéthyldiamidobenzophénone en acides mono- et disulfoniques, consistant à faire agir, sur les diamidobenzophénones tétraalkylées, l'acide sulfurique ou l'un de ses succédanés : acide sulfurique fumant, anhydride sulfurique, monochlorhydrine sulfurique, mélange d'acide sulfurique et d'agents deshydratants en arrêtant l'opération :

a) Pour l'acide monosulfonique, lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse se dissout sans résidu appréciable dans l'ammoniaque étendue.

b) Pour l'acide disulfonique, lorsqu'un échantillon se dissout en totalité dans l'eau chaude.

Pour séparer les acides disulfoniques formés, on étend d'eau le produit de la sulfoconjugaison, et l'on neutralise la plus grande partie de l'acide par un alcali, ou bien l'on passe par le sel de calcium, dont la liqueur concentrée est précipitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Description :

Nous avons trouvé que la tétraméthyl- et la tétraéthyldiamidobenzobenzophénone, traitées par l'acide sulfurique se transforment, suivant les conditions de l'expérience, en acides mono- ou disulfonconjugués.

Le résultat est fonction des proportions de réactif, de la concentration de l'acide, de la température et de la durée de l'action. La sulfoconjugaison s'opère plus rapidement (ou plus complètement) lorsque l'on emploie l'acide sulfurique fumant, ou bien une plus grande proportion d'acide ordinaire, ou bien encore que l'on opère à température plus élevée. Dans les conditions contraires, c'est-à-dire avec de l'acide moins concentré, en proportion moindre et à température plus basse, la sulfoconjugaison s'arrête au premier terme à l'acide tétra-alkyldiamidobenzophénonemonosulfonique.

En opérant dans les conditions des exemples suivants, on obtiendra à volonté l'acide monosulfonique ou l'acide disulfonique.

I. — *Acide monosulfonique.*

On emploie :

Acide sulfurique fumant à 20 pour 100 SO^3.........	200 kilogrammes.
Tétraméthyldiamidobenzophénone..................	50 —

La masse est chauffée au bain-marie pendant 9 heures environ; puis, après refroidissement, étendue à 1500 litres d'eau. La liqueur aqueuse, additionnée de soude caustique ou carbonatée jusqu'à réaction alcaline, se trouble par suite de la séparation de l'acétone inaltérée. Après filtration, on acidule avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique jusqu'à ce que la quantité d'acide sulfonique déplacé n'augmente plus. Pour purifier l'acide monosulfonique peu soluble, on lave le produit brut à l'eau chaude, on le redissout ensuite une seconde fois dans l'alcali étendu, et l'on déplace l'acide sulfonique de la liqueur filtrée par un acide minéral. Les eaux-mères et les eaux de lavage du produit brut contiennent l'acide sulfonique engendré en même temps, qui cristallise par le repos.

II. — *Acide disulfonique.*

Si l'on emploie un acide plus riche en anhydride, comme, par exemple, l'acide à 40 p. 100 SO^3, dans les mêmes proportions que ci-dessus, et que l'on chauffe à 140-150° jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'ammoniaque étendue sans précipité de transition, il se forme surtout de l'acide disulfonique. Le traitement du produit de la réaction est simple : la liqueur sulfurique est étendue d'eau et additionnée d'alcali jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse d'augmenter. Pour purification, l'acide disulfonique est recristallisé dans l'eau bouillante, recueilli, lavé et séché.

L'acide monosulfonique criltallise dans l'eau ou l'alcool en aiguilles déliées. L'acide disulfonique se sépare de sa dissolution aqueuse en prismes allongés de couleur jaune; il est insoluble dans l'alcool.

Brevet F n° 2830.

Inscrit le 20 mai 1886. — Exposé le 27 septembre 1886.

Procédé de préparation de diquinolyles dialkyloxylés et de leurs dérivés hydrogénés.

FABENFABRIKEN, autrefois BAYER et C^{e}, à Elberfeld.

Objet du brevet :

1° Préparation de diquinolyles dialkyloxylés en chauffant les dianisidines avec la glycérine et l'acide sulfurique, en présence de nitrophénols, de leurs éthers, de la nitrobenzine ou d'autres composés nitrés.

2° Préparation d'hydrures des diquinolyles dialkyloxylés, en traitant les composés obtenus suivant le procédé indiqué au § I^{er} par l'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique, ou par d'autres agents hydrogénants.

Description :

On prépare une dissolution de :

Sulfate de diamidodianisol (éther diméthylique du diamidodiphénol)	1 kilogramme.
Orthonitrophènol	700 grammes.
Acide sulfurique à 66° Baumé	6 kilogrammes.

et l'on ajoute lentement à la liqueur chauffée à 100° centigrades :

Glycérine de densité 1 25	5 kilogrammes.

La masse s'échauffe d'elle-même jusque vers 140-150°. Si l'échauffement spontané ne se produisait pas, il faudrait chauffer jusque vers 140° pour déterminer la réaction. Lorsque celle-ci est achevée, on verse le produit dans l'eau et l'on entraîne le nitrophénol non employé par un courant de vapeur d'eau. La dissolution sulfurique est sursaturée ensuite par un alcali et traitée de nouveau par la vapeur, qui entraîne la base formée, que l'on isole en salifiant par un acide quelconque et évaporant à sec au bain-marie. Le sel se sépare en fines aiguilles blanches. Comme la nouvelle base est peu volatile, on ne peut opérer ainsi dans l'industrie, et l'on arrive plus vite et plus économiquement au but en traitant la liqueur acide, débarrassée du nitrophénol, par un excès d'alcali qui déplace la base recueillant celle-ci après solidification, et recristallisant son sel sulfurique ou chlorhydrique dans l'alcool.

Au lieu du diamidodianisol, on peut traiter de la même manière tout autre éther du diamidodiphénol ; on peut remplacer également l'orthonitrophénol par le paranitrophénol, par les éthers des nitrophénols, la nitrobenzine ou tout autre dérivé nitré aromatique.

Le diquinolyle diméthyloxylé est un corps blanc, difficilement soluble dans l'eau, à odeur caractéristique étourdissante ; il fond vers 100°. Peu soluble dans l'éther, il se dissout bien dans l'alcool, d'où il cristallise en aiguilles blanches à éclat argenté. Les sels de la nouvelle base sont bien solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, d'où ils se séparent aussi en aiguilles blanches. L'addition de perchlorure de fer à la dissolution aqueuse des sels ne provoque aucune coloration.

En traitant le diquinolyle diméthoxylé par des agents hydrogénants, comme l'acide chlorhydrique et le zinc ou l'étain, on obtient l'hydrure correspondant.

Nous employons :

Diquinolyldialkyloxylé	1 kilogramme.
Étain grenaillé	4 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 21° Baumé	15 —

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sel double stannique de la combinaison hydrogénée se sépare à l'état cristallin. On le recueille et on le traite par le zinc et l'eau

bouillante; on filtre pour séparer l'étain déplacé et le zinc en excès, et l'on traite la liqueur claire par un excès de soude caustique. La base qui se sépare est légèrement colorée en jaune, inodore, amorphe; elle fond au-dessus de 230°. Les sels sont bien solubles.

Ces nouveaux produits doivent trouver leur emploi dans la thérapeutique.

Brevet D n° 2706.

Inscrit le 17 juillet 1886. — Exposé le 4 octobre 1886.

Procédé de préparation de thiobenzidine, de thiotolidine et de matières colorantes dérivées.

Par Dalh et C^e^, à Barmen.

Objet du brevet :

1° Préparation de thiobenzidine et de thiotolidine en chauffant à 180-200° une molécule de benzidine ou d'orthotolidine avec une molécule de soufre, jnsqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré.

2° Préparation de matières colorantes azoïques par la combinaison des dérivés diazoïques de la thiobenzine ou de la thioorthotolidine avec l'acide α-naphtylaminemonosulfonique ou les acides β-naphtylaminemonosulfoniques II et III. (Brevet allemand, n° 29084.)

Description :

En traitant une molécule de benzidine ou de tolidine (préparée avec l'orthonitrotoluène) par une molécule de soufre à 180-200°, on engendre des produits sulfurés que nous avons nommés thiobenzidine ou thiotolidine. Lorsque le dégagement d'hydrogène sulfuré a pris fin, on extrait le produit par l'acide chlorhydrique étendu et l'on filtre pour séparer les substances résiniformes.

La liqueur filtrée est étendue de beaucoup d'eau bouillante, neutralisée par l'ammoniaque et filtrée bien chaude; on sépare ainsi le peu de benzidine ou de tolidine non attaquée qui reste dissous, tandis que les dérivés sulfurés précipitent à l'état de goudrons jaunes, insolubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et l'éther. Jusqu'ici, nous n'avons pas réussi à faire cristalliser ces composés.

La thiobenzidine et la thiotolidine se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique étendu, mais non dans l'acide plus concentré où leurs chlorhydrates sont insolubles. Les sulfates sont peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude. L'analyse de ces composés indique qu'ils sont formés vraisemblablement de deux molécules de benzidine ou de tolidine reliés par un atome de soufre; leur constitution serait donc analogue à celle de la thianiline étudiée par Merz et Weith.

En faisant réagir l'acide nitreux sur la dissolution fortement acide des nouvelles combinaisons sulfurées. il se forme des dérivés diazoïques correspondants.

Ces dérivés diazoïques s'unissent, suivant les procédés habituels, aux acides naphtylamine ou naphtolsulfoniques et engendrent ainsi des matières colorantes azoïques. De toutes les couleurs que l'on peut obtenir ainsi, une seule paraît offrir un intérêt industriel; c'est celle que l'on obtient avec l'acide naphtylaminemonosulfonique.

Comme la préparation de ces matières colorantes n'offre aucune particularité et s'effectue suivant les méthodes connues, nous nous bornerons à en relater un exemple.

On prépare une dissolution avec :

Thiobenzidine	50 kilogrammes.
Acide chlorhydrique ordinaire	120 —
Eau	1000 litres.

On refroidit à 0° avec de la glace et l'on diazote avec :

Nitrite de sodium	35 kilogrammes.

Après quelques heures de repos, on ajoute :

Acétate de sodium	25-30 kilogrammes.

On agite pour bien mélanger et l'on coule le produit dans une dissolution préparée avec :

Naphtionate de sodium	122 kilogrammes.
Eau	Quantité suffisante.

La matière colorante se forme peu à peu. La réaction est à peu près achevée au bout de deux jours. On précipite la couleur par le sel marin, on filtre, etc.

Le nouveau pigment teint le coton, sur bain alcalin, en rouge à reflets bleutés ; il ne teint pas la laine.

On opère exactement de la même manière pour préparer la couleur dérivée de la thiotolidine. Celle-ci teint en nuances légèrement plus bleutées que la première ; elle est aussi plus soluble dans l'eau. Nous obtenons encore des matières colorantes offrant de l'intérêt avec le dérivé diazoïque de la thiotolidine et les acides α-naphtylaminemonosulfoniques notés II et III dans notre brevet (P. R., n° 29081).

Les couleurs obtenues avec les acides naphtolsulfoniques ne teignent pas le coton : elles montent sur la laine, en bain acide, et fournissent des nuances violettes assez jolies.

En général, les couleurs obtenues avec la thiobenzidine ou la thiotolidine et les acides naphtylaminemonosulfoniques sont plus solubles dans l'eau que les couleurs correspondantes, préparées avec la benzidine ou la tolidine.

Brevet G n° 3813.

Inscrit le 22 juillet 1886. — Exposé le 4 octobre 1886.

Matières colorantes brunes obtenues en faisant réagir la métaphénylènediamine ou la métatoluylènediamine sur l'amidoazobenzol, l'amidoazotoluol, l'amidoazoxylol et l'amidoazoanisol.

Par la Société « Fur chemische Industrie », à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes brunes, offrant la propriété de teindre directement le coton non mordancé, en faisant réagir la métaphénylènediamine ou la métatoluylènediamine sur l'amidoazobenzol, ses homologues et produits de substitution.

Exemple :

On broie finement 10 kilogrammes d'amidoazobenzol avec un peu d'eau et 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique, de manière à obtenir une pâte très fluide et homogène. On ajoute peu à peu 3 kil. 1/2 de nitrite de sodium, puis, après deux heures environ, on fait réagir la dissolution de diazoazobenzol ainsi obtenue sur une dissolution neutre préparée avec :

Métatoluyluènediamine	6 kilog., 500
Eau	200 litres.

La matière colorante précipitée est recueillie sur filtre, lavée à l'eau et séchée.

Le nouveau brun est quasi insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, notamment dans l'acide acétique ; soluble également dans l'alcool et la benzine.

Avec l'acide sulfurique concentré, il fournit une dissolution de couleur violet bleu

qui, lorsque l'on ajoute de l'eau, vire au violet rouge, puis au rouge. Lorsque la dilution est suffisante, la couleur se sépare de nouveau, à l'état insoluble.

Le coton non mordancé se teint, dans les bains neutres ou mieux légèrement acétiques du nouveau pigment, en nuances brun bistre, le coton mordancé au tannin et émétique, en nuances rouge brun très nourries.

Brevet L n° 3539.

Inscrit le 28 janvier 1886. — Exposé le 4 octobre 1886.

Transformation de l'acide paranitrotoluènesulfonique en un acide amidé condensé et matières colorantes azoïques dérivées.

Par A. Leonhardt et Cᵉ, à Mühlheim-en-Hesse.

Objet du brevet :

I. — Transformation de l'acide paranitrotoluènesulfonique en un nouvel acide amidosulfonique condensé, en traitant cet acide nitré par la soude ou la potasse caustique, et réduisant en liqueur acide ou alcaline le produit de condensation ainsi formé.

II. — Préparation de matières colorantes par la combinaison du diazodérivé du nouvel acide amidosulfonique avec :

a) Les acides α- et β-naphtylaminesulfoniques;
L'α- et la β-naphtylamine;

b) L'aniline, les toluidines et homologues;
L'éthyl- et la diméthylaniline;
La phénylènediamine;
Le phénol et ses homologues;
Les acides phénolsulfoniques;
Les acides oxybenzoïques;
La résorcine et ses homologues;
L'α- et β-naphtol;
Les α- et β-naphtolsulfoniques;
Les acides oxynaphtoïques.

Description :

En faisant digérer le paranitrotoluènesulfonate de sodium en solution aqueuse avec de la soude caustique, ce composé se transforme, tandis que la liqueur se colore en rouge de plus en plus intense, en un produit de condensation soluble dans l'eau, qui jouit de propriétés tinctoriales et peut être utilisé pour obtenir, sur la laine, des nuances jaunes. Ce produit condensé, réduit en liqueur acide on alcaline, fournit un acide amidosulfonique, très peu soluble dans l'eau.

Voici un exemple d'opération.

On met en digestion :

Paranitrotoluènesulfonate de sodium................	50 kilogrammes.
Eau..	700 litres.
Lessive de soude caustique à 40° Baumé............	30 kilogrammes.

La couleur de la dissolution, d'abord d'un rouge safranine, fonce plus en plus et, après quelques heures, le produit de condensation est formé; on l'obtient à l'état solide en le déplaçant de sa dissolution par le sel marin. Nous réduisons ce produit en ajoutant de la poudre de zinc, jusqu'à décoloration, à sa solution aqueuse bouillante; nous filtrons à chaud et déplaçons l'acide amidosulfonique par l'acide chlorhydrique. On peut aussi aciduler fortement la solution aqueuse du composé nitré par l'acide chlorhydrique et réduire par l'étain ou par le chlorure stanneux, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur, additionnée d'alcali en excès, ne se colore plus que faiblement.

L'acide amidosulfonique brut peut être purifié par redissolution dans un alcali et nouvelle précipitation par un acide; il se présente alors sous la forme d'une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau. Son sel de baryte se sépare, lorsque l'on ajoute du sel marin à sa solution aqueuse concentrée, en jolis feuillets nacrés.

Ce nouvel acide amidosulfonique offre un intérêt industriel considérable, parce que les matières colorantes obtenues en faisant agir son diazodérivé sur les amines, les prénols, les naphtols, leurs acides sulfoniques, en général difficilement solubles dans l'eau, teignent, pour la plupart, les fibres végétales, sans mordant, en nuances solides variant du jaune orangé au brun et au rouge bleuté.

I. — *Matières colorantes rouges et rouge brun obtenues avec* :

Résorcine, acide résorcylique, orcine;
Ethylaniline, diméthylaniline;
Diphénylamine, éthyldiphénylamine;
Phénylènediamine;
β-naphtylamine et ses acides sulfoconjugués;
Acides α-naphtylaminesulfoniques.

Exemples de préparation de couleurs avec l'un des composés ci-dessus :

a) On diazote 20 kilogrammes de sel de soude de notre nouvel acide amidosulfonique avec :

Nitrite de sodium	7 kilogrammes.
Acide chlorhydrique	25 —

La liqueur ainsi formée est coulée dans une dissolution composée avec :

β-naphtylamine	15 kilogrammes.
Acide chlorhydrique	12 —
Eau	500 litres.

L'acide colorant se sépare; on le recueille, on le lave et on le transforme en sel de soude.

b) Pour la même quantité d'acide amidosulfonique diazoté, on emploie 20 kilogrammes de sel de sodium de l'acide β-naphtylaminesulfonique dérivé de l'acide β-naphtol- β-monosulfonique. Il faut, dans ce cas, ajouter de l'acétate de sodium en quantité équivalente à l'acide minéral libre. La couleur formée est déplacée par le sel, salifiée et séchée.

c) Pour la même quantité d'acide amidosulfonique (20 kil. de son sel sodique), on emploie une dissolution de :

Diphénylamine	19 kilogrammes.
Alcool	30 litres.

Après un contact de plusieurs jours, l'acide colorant est formé; on le recueille et on le transforme en son sel sodique.

II. — *Matières colorantes jaunes et orangées obtenues avec :*

a) Le phénol et ses homologues;
Les acides phénolsulfoniques — et oxybenzoïques;
b) L'aniline, les toluidines, etc.

Exemples :

aa) On diazote avec :

Acide amidosulfonique (sel de sodium)	8 kilogrammes.
Nitrite de sodium	2 kilogr., 8.
Acide chlorhydrique	10 kilogrammes.

On verse la dissolution du dérivé diazoïque dans une liqueur maintenue continuellement alcaline et contenant :

Acide salicylique.............................. 6 kilogrammes.

Après quelques heures de repos, on déplace la matière colorante formée par le sel.

bb) Avec 20 kilogrammes de sel de sodium de notre nouvel acide diazoté comme dessus, nous combinons 24 kilogrammes d'aniline en dissolution aqueuse ou alcoolique. La matière coloante se forme peu à peu; on la recueille et on la transforme en sel de sodium.

III. — *Matières colorantes violettes et bleutées obtenues avec :*

α-naphtylamine ;
Benzylnaphtylamine ;
Diméthyl- ou diéthylnaphtylamine ;
α- ou β-naphtol ;
Acides α- et β-naphtolsulfoniques ;
Acides oxynaphtoïques ;
Acides amidonaphtoïques.

Exemples :

Pour 20 kilogrammes de sel de sodium du nouvel acide amidosulfonique diazoté comme ci-dessus, on emploie une dissolution maintenue continuellement alcaline de :

α-naphtol.................................. 15 kilogrammes.

La matière colorante, précipitée par le sel, est lavée et séchée.

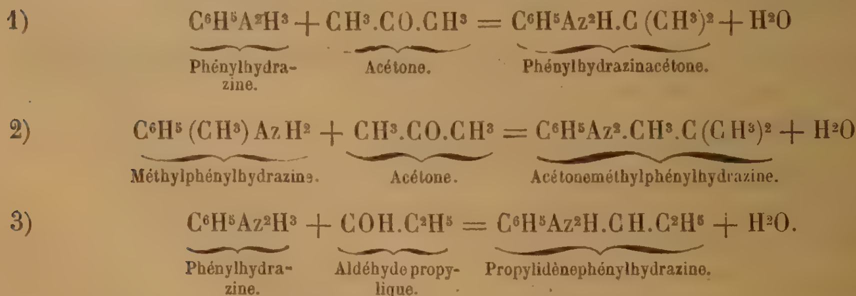
Brevet F n° 2733.

Inscrit le 11 mars 1886. — Exposé le 30 septembre 1886.

Procédé pour préparer des dérivés de l'indol au moyen des combinaisons formées par les hydrazines aromatiques avec les acétones et les aldéhydes, que l'on traite par des agents susceptibles d'enlever les éléments de l'ammoniaque.

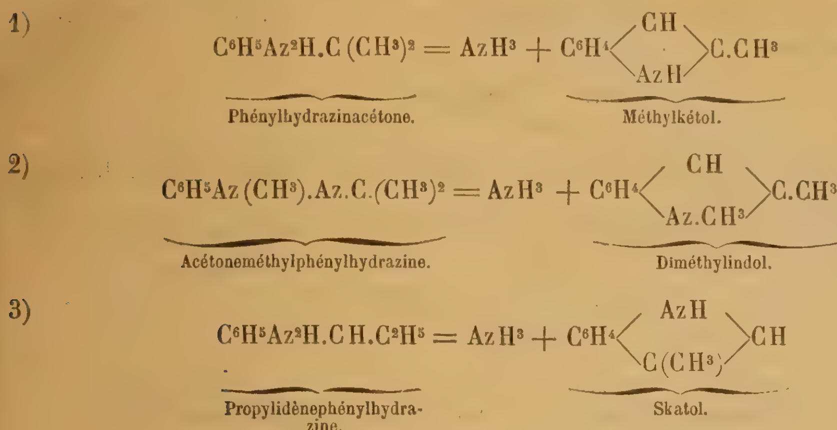
Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein.

Les hydrazines aromatiques primaires et secondaires réagissent en général sur les acétones et les aldéhydes, avec perte d'eau, témoin les exemples suivants :



Les dérivés hydraziniques ainsi formés, traités par l'acide sulfurique concentré, par le gaz chlorhydripue ou mieux par les chlorures métalliques, comme le chlorure de zinc, le chlorure stanneux, etc., perdent de l'ammoniaque et se métamorphosent en dérivés de l'indol.

Pour les trois exemples précédents, on obtient :

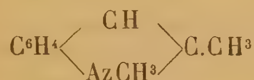


Reprenons les mêmes exemples pour indiquer le détail des manipulations.

1° En dissolvant de l'acétonephénylhydrazine dans l'acide sulfurique concentré, chauffant pendant quelque temps au bain-marie, puis étendant avec de l'eau, on peut séparer, par entraînement à la vapeur d'eau, de petites quantités de méthylkétol. On obtient un résultat un peu meilleur en traitant l'acétonephénylhydrazine par le gaz chlorhydrique ; le produit se solidifie d'abord, par suite de la formation d'un hydrochlorate ; mais, si l'on porte celui-ci à 200°, il se forme également du méthylkétol en quantité variable. La réaction est infiniment plus nette avec le concours du chlorure de zinc.

On mélange l'acétonephénylhydrazine avec 4 ou 5 fois son poids de chlorure de zinc solide, et l'on chauffe dans un bain vers 170-180°. La réaction se déclare presque aussitôt et s'achève en peu de temps, accompagnée de la fusion de la masse, qui prend une teinte très foncée. Après refroidissement, on reprend par l'eau pour enlever le chlorure de zinc, puis on entraîne le produit avec un courant de vapeur d'eau ; le méthylkétol se condense dans le réfrigérant sous forme d'une huile presque incolore, qui se concrète bientôt. On obtient un résultat analogue si l'on chauffe à sec l'acétonephénylehydrazine avec du chlorure d'étain.

2° En chauffant l'acétonephénylhydrazine pendant quelques heures à 130°, avec 5 fois son poids de chlorure de zinc, on obtient une fonte très colorée dont on extrait facilement, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, des quantités considérables de diméthylindol, inconnu jusqu'ici.



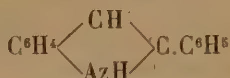
Ce composé fond a 56°.

3° On broie une partie de propylidènephénylhydrazine avec une partie de chlorure de zinc fondu. La réaction se déclare le plus souvent spontanément, tandis que la masse s'échauffe et se boursoufle. Si la réaction ne se décide pas, on la provoque en chauffant doucement au bain-marie. La vapeur d'eau barbotant dans ce produit entraîne le skatol en quantité assez grande, que l'on purifie complètement par une seule cristallisation dans la ligroïne. En employant le chlorure d'étain au lieu du chlorure de zinc, on provoque la même réaction, mais beaucoup moins nette.

Les composés de la série de l'indol dérivés des produits de condensation des hydrazines avec les acétones aromatiques se forment d'après les mêmes réactions et par les mêmes procédés.

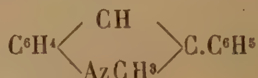
Exemples :

1° L'acétophénonephénylhydrazine, chauffée à 70° en présence du chlorure de zinc, fournit le phénylindol :



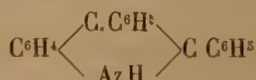
cristallisant en fins petits feuillets incolores et sans odeur, fondant à 185°, distillant sans altération dans le vide.

2° Avec l'acétophénoneméthylhydrazine, on obtient de la même manière le phénylméthylindol :



Ce composé fond à 100° centigrades.

3° Avec la phénylhydrazinebenzylphénylacétone, on obtient le diphénylindol :



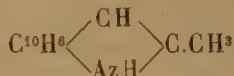
composé qui fond à 123°.

Au lieu de la phénylhydrazine et de la méthylphénylhydrazine, on peut partir, pour obtenir des composés analogues, du type de l'indol, des produits de substitution halogénés de ces hydrazines ou de leurs homologues, comme les différentes tolylhydrazines, xylilhydrazines, les hydrazines du diphényle, les acides hydrazinesulfonlques, les acides hydrazinebenzoïques, leurs dérivés alkylés, etc.

Les hydrazines de la série de la naphtaline sont susceptibles des mêmes réactions.

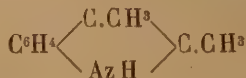
Exemple :

En dissolvant la β-naphtylhydrazine dans l'acétone, il se sépare, par évaporation, de l'excès de solvant de l'acétone-β-naphtylhydrazine qui, chauffé à 170° avec du chlorure de zinc, se transforme en méthyl-β-naphtylindol :

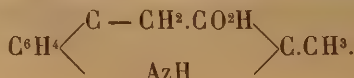


C'est une huile qu'on peut distiller dans le vide. Un copeau de sapin se teint en violet lorsqu'on l'expose aux vapeurs chlorhydriques après l'avoir humecté de méthyle-β-naphtylindol. Le picrate est en beaux cristaux rouges.

Au lieu des acétones et des aldéhydes ordinaires, on peut employer leurs acides carboniques. Par exemple, en chauffant de l'acide lævulique avec de la phénylhydrazine et du chlorure de zinc, à 120-130° pendant quelques heures, puis extrayant le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu, il reste une masse colorée en jaune qui, par recristallisation dans l'acide acétique glacial, fournit des cristaux incolores d'un acide dont la formule est $C^{10}H^{11}AzO^2$. Sous l'action de la chaleur, cet acide perd CO^2 et se transforme en un composé de la formule $C^{11}H^{11}Az$, cristallisé en paillettes incolores brillantes, fondant à 103°, et que ses propriétés autorisent à regarder comme un diméthylindol.



L'acide précédent serait, en conséquence, un acide méthylindolacétique.



A côté de ce composé se forme un autre acide, probablement l'acide indolpropionique.

On obtient des composés analogues avec les produits de condensation de la phénylhydrazine et de l'acide pyrotartrique ou de ses éthers. En chauffant l'acide phénylhydrazinepyrotartrique à 190° avec son poids de chlorure de zinc, il se déclare une vive réaction. Le produit, très coloré, traité par la vapeur d'eau, dégage de petites quantités d'indol résultant de la décomposition d'un acide indolcarbonique formé, comme terme de passage, durant la réaction. Le processus est plus net lorsqu'on emploie les éthers de l'acide pyrotartrique.

C'est ainsi qu'en chauffant à 190° l'éther éthylique de l'acide phénylehydrazinepyrotartrique (*Berichte der deutsch. Chem.*, Gesellschaft, XVI, p. 2243) avec du chlorure de zinc, on obtient une masse très colorée qui, reprise par l'eau et l'éther, cède à ce dissolvant une huile composée en majeure partie d'éther éthylindolcarbonique. Chauffé avec un alcali, cet éther se saponifie et fournit l'acide indolcarbonique. Cet acide cristallise de l'eau bouillante en fines aiguilles de la formule :

Chauffé au-dessus de 220°, il perd CO^2 et se transforme presque intégralement en indol que l'on obtient très pur par distillation à la vapeur d'eau. On peut employer d'une manière analogue, pour la synthèse de l'indol, les éthers acétylacétiques.

Les nouveaux composés du groupe de l'indol, que l'on peut obtenir suivant le présent brevet, pourront être employés comme antiseptiques ou bien servir à la préparation de matières colorantes.

Brevet F n° 2877.

Inscrit le 3 juillet 1886. — Exposé le 11 octobre 1886.

Procédé de préparation de matières colorantes vertes à l'aide des bleus de méthylène ou d'éthylène.

Par la Société, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Matières colorantes vertes obtenues en traitant les dissolutions de bleu de méthylène ou d'éthylène par l'acide nitreux (ou bien aussi par l'acide nitrique) et précipitant au bout d'un certain temps la matière colorante verte formée par le sel marin.

Description :

L'acide nitreux, en réagissant sur des solutions acides des bleus de méthylène ou d'éthylène, les transforme en couleurs vertes.

Exemple :

On prépare une dissolution de :

Bleu de méthylène	1 partie.
Eau	100 parties.
Acide sulfurique	10 parties.

On ajoute peu à peu à cette liqueur bien refroidie une dissolution contenant :

Nitrite de sodium	0.8 partie.

La couleur verte se forme lentement et n'est achevée qu'au bout de quelques jours. Lorsque la liqueur a pris une couleur verte pure, on précipite la matière colorante par

le sel, on la recueille sur filtre et on la purifie par redissolution. Elle offre l'aspect d'une poudre brune, se dissolvant facilement dans l'eau en vert bleuâtre ; elle se comporte, à l'égard des fibres, tout comme le bleu de méthylène. La formation du vert est plus rapide lorsque l'on ajoute à la liqueur une certaine quantité d'acide nitrique.

Brevet B n° 6848.

Inscrit le 1er juillet 1886.—Exposé le 28 octobre 1886.

Procédé de préparaton des thiobenzophénones diamidées et tétra-alkylées.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Transformation des diamidobenzophénones tétraméthylée ou tétraéthylée en dérivés correspondants de la thiobenzophénone, au moyen du pentasulfure de phosphore. Purification des composés obtenus au moyen de solvants appropriés.

Description :

Pour préparer le tétraméthyldiamidothiobenzophénone, nous mélangeons :

Tétraméthyldiamidobenzophénone......................	1 kilogramme.
Pentachlorure de phosphore........................	200 grammes.

et nous portons ce mélange, par petites quantités, dans une marmite émaillée chauffée vers 160°. On attend à chaque fois, avant d'ajouter de nouvelles doses du mélange, que la masse ait régulièrement fondu.

Le produit de la réaction est repris par l'eau, ensuite par une lessive de soude caustique très faible, finalement lavé à l'eau bouillante. Pour purifier le produit, nous le dissolvons dans 9 à 10 parties d'alcool amylique bouillant, d'où il cristallise par le refroidissement.

Nous obtenons de même le dérivé tétraéthylé de la diamidothiobenzophénone en traitant comme ci-dessus, à une température de 120-150°, le tétraéthyldiamidobenzophénone par 1/5e de son poids de pentasulfure de phosphore.

Brevet R n° 3865.

Inscrit le 4 septembre 1886. — Exposé le 28 octobre 1886.

Préparation de dinitrodibenzyle.

Par le Dr LUDWIG-FRIEDRICH ROSER, à Wiesbaden.

Objet du brevet :

Préparation de dinitrodibenzyle par la réaction de l'oxyde stanneux en liqueur alcaline sur le chlorure de benzyle paranitré.

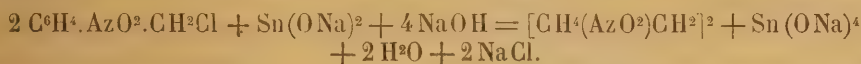
Description :

Le dinitrodibenzyle peut servir à la préparation de matières colorantes azoïques, que l'on obtient en traitant son produit de réduction, le diamidodibenzyle ou ses dérivés de substitution :

1° Par l'acide nitreux et en combinant le dérivé diazoïque formé avec les amines, les phénols (naphtols), leurs acides sulfoniques ou carboniques;

2° Par des acides diazosulfoniques.

Le dinitrodibenzyle se forme par l'action d'une dissolution alcaline d'oxyde stanneux sur le chlorure de benzyle paranitré. La réaction peut s'écrire :



$$2\,C^6H^4.AzO^2.CH^2Cl + Sn(ONa)^2 + 4\,NaOH = [CH^4(AzO^2)CH^2]^2 + Sn(ONa)^4 + 2\,H^2O + 2\,NaCl.$$

On met en présence les quantités de réactif indiquées par cette équation. Nous faisons digérer, par exemple :

Chlorure de benzyle paranitré........................... 1 kilogramme.

avec une dissolution stanneuse composée de :

Chlorure stanneux................................ 1 kilogramme.
Soude caustique.................................. 5 kilogrammes.

Au bout d'une heure environ, à la température du bain-marie, on sépare le dinitrodibenzyle formé, que l'on lave à l'eau, presse et sèche.

Brevet F nº 2790.

Inscrit le 15 juillet 1886. — Exposé le 8 novembre 1886.

Procédé de préparation d'un nouvel acide β-naphtylaminesulfonique et de matières colorantes azoïques dérivées.

FABENFABRIKEN, autrefois FR. BAYER et Cᵉ, à Elberfeld.

Objet du brevet :

1º Préparation d'un nouvel acide β-naphtylaminemonosulfonique en faisant réagir 3 à 6 parties d'acide sulfurique sur une partie de β-naphtylamine à une température snpérieure à 150° centigrades.

2º Préparation de couleurs azoïques en faisant réagir le diazodérivé du nouvel acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique sur l'α- ou le β-naphtol ou leurs acides sulfoniques.

3º Préparation de couleurs nouvelles en faisant réagir sur l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique les dérivés diazoïques ou tétrazoïques des amines suivantes :

Aniline, toluidines, xylidines, cumidine;
α- et β-naphtylamine;
Amidoazobenzol, amidoazotoluène, amidoazoxylène;
Benzidine, tolidine;
Ethers du diamidodiphénol;
Diamidostilbène;
Acides sulfoniques dérivés des amines précédentes.

Description :

Dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 66º Baumé, chauffé à 170º C., nous introduisons 50 kilogrammes de β-naphtylamiue. La température s'élève à 180-190º et on la maintient à ce point jusqu'à ce qu'un échantillon de la liqueur fournisse, avec le chlorure de tétrazoditolyle, un produit rouge bleuté. (Il faut régler la température de telle sorte qu'il n'y ait pas formation de gaz sulfureux.) On verse alors la liqueur sulfurique chaude sur de la glace; après quelques heures, on recueille les acides naphtylaminesulfoniques séparés. L'acide brut est repris par l'eau bouillante, qui dissout la majeure partie de l'acide δ-sulfonique et laisse comme résidu l'acide β-monosulfonique formé en même temps. En faisant cristalliser à plusieurs reprises le sel sodique ou le sel barytique du nouvel acide, sels peu solubles dans l'eau, on obtient à l'état pur la nouvelle *b*-naphtylaminemonosulfoconjuguée, que nous désignons provisoirement acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.

Nous avons reconnu qu'il est avantageux d'employer pour cette préparation un acide

un peu plus faible que l'acide à 66° Baumé, tel l'acide à 65° environ. Cependant, nous ne nous regardons comme liés ni pour la quantité ou la concentration de l'acide, ni pour la température.

Avec le nouvel acide sulfonique, nous obtenons des matières colorantes aussi bien en faisant réagir son diazodérivé sur les amines, les phénols et leurs acides sulfoniques ou carboniques, qu'en unissant l'acide même aux diazodérivés de toutes les autres amines ou diamines actuellement connues.

En combinant l'acide β-diazonaphtaline-δ-monosulfonique avec l'α-naphtol ou ses acides sulfoniques, on obtient de belles couleurs rouges bleues ; avec le β-naphtol ou ses acides sulfoniqnes, on forme des ponceaux plus orangés.

Si, inversement, on unit l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique aux diazobenzol, diazotoluène, etc., diazoabenzol, diazonaphtaline et homologues, on obtient des couleurs dont les nuances vont du jaune jusqu'au rouge bleuté et qui, ainsi que les précédentes, teignent la laine sur bain acide.

Les dérivés tétrazoïques des diamines, comme la benzidine, la tolidine, les éthers du diamidodiphénol, le diamidostilbène, unis au nouvel acide naphtylaminesulfonique, fournissent des couleurs qui montent sur coton, en bain alcalin, et le teignent en jolies nuances orangées rouges ou rouges bleutées.

ANALYSE QUALITATIVE DES COULEURS ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Tableaux dressés par l École de Mulhouse et complétés par M. Königsberg.

(Extrait du TECHNIK, journal russe.)

Jusqu'en 1886, la littérature chimique ne possédait aucun manuel d'analyse qualitative des couleurs organiques artificielles. Le chimiste ou le coloriste avait à s'orienter dans une foule de couleurs nouvelles portant des noms qui n'avaient rien de commun avec leur constitution chimique. C'est ce qui rendait l'analyse qualitative des couleurs extrêmement difficile et très peu à la portée des industriels.

Dans ces derniers temps, par l'initiative du célèbre savant, le docteur Nœtling, directeur de l'École de chimie appliquée, à Mulhouse, des analyses des couleurs le plus usitées ont été effectuées, et par cela même a été commencée la classification des couleurs organiques.

En même temps, M. le docteur Otto Witt publiait dans la *Chemische Industrie* (1) son précieux travail sur l'analyse qualitative de quelques couleurs commerciales. C'est d'après les travaux de l'École de Mulhouse et celui du docteur Otto Witt, qu'ont été dressés les tableaux ci-dessous.

Les couleurs commerciales sont formées souvent par un mélange de deux ou plusieurs matières colorantes, bien qu'elles portent le nom d'une seule couleur. Pour faire l'analyse d'une couleur, il importe par conséquent de savoir, tout d'abord, si l'on est en présence d'une couleur unique ou d'un mélange de plusieurs couleurs. Ordinairement on reconnaît les mélanges mécaniques comme il suit : on met sur un papier à filtre sec un peu de couleur en poudre et on souffle dessus pour transporter la poudre sur un autre papier humecté par l'eau. Les particules de la couleur, en se dissolvant, forment sur le dernier des taches circulaires qui présentent la même coloration si la couleur essayée est une couleur simple, une différente coloration, si elle est formée par un mélange de plusieurs couleurs.

---

(1) Voir la traduction de ce Mémoire, *Moniteur scientifique*, mai 1886, p. 526, livr. 533.

Les couleurs azoïques qui circulent dans le commerce sous différents noms plus ou moins fantasques, sont pour la plupart des couleurs composées. Les nuances des solutions aqueuses de différentes couleurs azoïques ne différant pas beaucoup entre elles, on ne peut pas se servir de la méthode ci-dessus pour déterminer si on a affaire à une couleur simple ou composée.

Mais on met à profit pour cette détermination la propriété des couleurs azoïques de former différentes colorations en se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré. On verse de l'acide sulfurique concentré dans une soucoupe de porcelaine et on y place une quantité minime de couleur essayée. Les taches circulaires colorées peuvent être aisément observées. C'est là une réaction très sensible pour les couleurs azoïques.

Dans les couleurs qui sont formées par les combinaisons azoïques des noyaux benziniques avec des noyaux naphtaliniques, la position du groupe sulfonique SO^3H est bien facile à déterminer. Si SO^3H se trouve dans le groupe benzinique, la couleur jetée dans de l'acide sulfurique concentré donne une coloration verte. Si SO^3H se trouve dans le noyau naphtalinique, la couleur donne une coloration violette. Si les deux noyaux renferment SO^3H, la solution se colore en bleu pur.

En outre des mélanges mécaniques, il existe des mélanges intimes qui se produisent par le dépôt simultané de plusieurs couleurs.

Pour essayer la couleur composée d'un tel mélange, on en prépare un petit bain et on y plonge successivement des morceaux d'étoffe de laine ou de soie jusqu'à ce que le bain soit épuisé. Si la couleur est unique, tous les échantillons colorés doivent posséder la même nuance.

Les couleurs commerciales contiennent aussi à l'état de mélange des substances organiques et des sels minéraux qui réduisent leur valeur. Les sels minéraux sont pour la plupart : K^2CO^3, Na^2CO^3, NaCl, Na^2SO^4, etc.

Le chlorure de sodium se rencontre presque dans toutes les couleurs non cristallisantes. On le détermine en calcinant une certaine quantité de couleur et en analysant la cendre pour HCl.

Le sulfate de soude se trouve le plus souvent dans les couleurs azoïques. Pour déterminer ce sel, on dissout la couleur dans de l'eau, on la précipite par le chlorure de sodium chimiquement pur et on cherche l'acide sulfurique dans la dissolution.

Le sulfate de magnésie se rencontre bien rarement. On le détermine comme le sulfate de soude.

Le carbonate de soude et le carbonate de potasse se trouvent pour la plupart dans les phtaléines. On détermine la présence de ces sels en dissolvant la couleur essayée dans de l'acide chlorhydrique et en observant le dégagement de l'acide carbonique.

La dextrine est souvent employée pour augmenter le poids des couleurs.

On la reconnaît facilement par son odeur caractéristique en chauffant la solution aqueuse de la couleur. La dextrine étant insoluble dans l'alcool, on la détermine aussi en dissolvant dans celui-ci la couleur essayée.

Pour l'analyse, il faut toujours prendre une dissolution bien filtrée et d'une concentration moyenne.

Le réactif du tannin (voyez le Tableau I) est préparé avec

25 grammes de tannin pur,
25 — d'acétate de soude,
250 centimètres cubes d'eau.

De ce réactif il ne faut prendre que quelques gouttes.

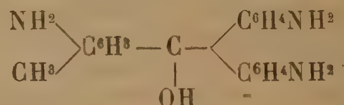
Quelques-uns des sulfoconjugués du triphénylméthane formant avec le tannin des précipités qui se dissolvent par l'échauffement, ils ne doivent être chauffés qu'après la formation du précipité. Si la couleur examinée revêt un caractère basique, la solution séparée par la filtration du précipité est presque incolore.

LES COULEURS BASIQUES

I. — *Couleurs rouges.*

1. — La solution aqueuse est d'un rouge violet. Traitée par HCl ou SH^2O^4 elle donne une coloration jaune brun.

CH^3COONa détruit la coloration primitive. Zn (en poudre) décolore la solution. La recoloration se produit lentement. A l'état solide, les couleurs rouges présentent une coloration verte avec un éclat métallique. ***Fuchsine***, ***Rubine***, ***Magenta***, ***Rouge aniline***, ***Rosaniline***.



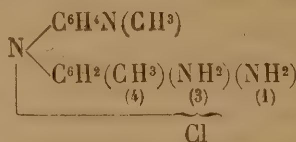
La base forme des cristaux incolores. Les sels sont colorés en rouge avec une nuance violette plus ou moins prononcée. Ce sont les sels qui sont employés dans l'industrie. Traités par l'ammoniaque, ils déposent, à froid, la base incolore.

Un excès d'acides décolore la dissolution de fuchsine. La fuchsine commerciale contient souvent de l'acide arsénique et du chlorure de sodium. Elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout aisément dans l'eau chaude. Soluble dans l'alcool, elle ne se dissout pas dans l'éther. Elle colore le coton mordancé avec du tannin. Avec SO^2 et ses sels alcalins, elle forme des combinaisons incolores et instables. Avec l'aldéhyde et l'acide sulfurique, la fuchsine forme une couleur connue sous le nom de « vert à l'aldéhyde », qui est maintenant remplacée par le « vert malachite ».

2. — La solution aqueuse est d'un bleu rougeâtre. Avec NH^3, elle donne un précipité fibreux qui se dissout dans l'éther avec une fluorescence vert jaunâtre. Avec HCl, elle donne une coloration bleue, avec H^2SO^4 une coloration vert brunâtre. Étendue avec de l'eau, elle se colore successivement en bleu, violet et rouge. ***Rouge neutre*** (*Toluylenroth*).

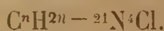
$$C^{15}H^{16}N^4HCl.$$

Le « rouge neutre » appartient aux safranines. Sa formule de constitution n'est pas bien définie. Il contient deux H de moins que le bleu toluylène.



Il s'obtient par l'ebullition du bleu toluylène avec le chlorhydrate de métatoluylènediamine. Le rouge neutre commercial n'est pas pur, ce qui fait que les réactions ci-dessus ne sont pas nettes.

3. — Par l'addition d'alcool à la solution aqueuse, une fluorescence orangée se produit. Zn (en poudre) décolore la solution; la recoloration apparaît bientôt. Avec H^2SO^4, elle se colore en vert. Étendue peu à peu avec de l'eau, elle se colore successivement en bleu et violet pour devenir rouge. *Safranines* et *Safranisol.*

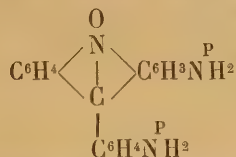


$$C^nH^{2n-21}N^4Cl.$$

La plus simple des safranines est $C^{18}H^{15}N^4Cl$. Les safranines s'approchent des indamines. Elles teignent le coton mordancé avec du tannin (jusqu'à un certain point, elles teignent aussi le coton non mordancé). Ayant remplacé dans l'industrie la carthamine (couleur végétale tirée du *Carthamus tinctorius*, L.), elles-mêmes sont actuellement remplacées par les éosines. Les safranines sont employées conjointement avec la phosphine, la chrysoïdine, l'auramine, etc., pour la fabrication des couleurs rouges. On en use largement pour teindre les soies. Les nuances des safranines varient du rouge clair au bleu. La diéthylphénosafranine, par exemple, teint la soie en bleu violet avec une superbe fluorescence.

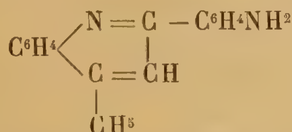
II. — *Couleurs jaunes.*

4. — Très soluble à l'eau. La solution aqueuse donne avec les alcalis un précipité jaune fibreux (si la couleur n'est pas pure, le précipité est rouge brun), qui se dissout dans l'éther en jaune pur avec une fluorescence verte. *Phosphine* (*chrysaniline*).



La phosphine est connue dans le commerce sous le nom d'aniline orangée et appartient à la classe des acrydines. Elle est le sel HCl ou $(HCl)^2$ de la base ci-dessus (chrysaniline). Elle est employée pour teindre le coton, et, plus rarement, pour la laine et la soie.

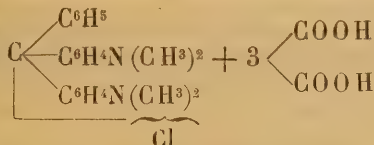
5. — La solution aqueuse donne avec les alcalis un précipité blanc jaunâtre qui se dissout dans l'éther sans coloration, mais avec une magnifique fluorescence jaune verdâtre. *Flavaniline*.



La base forme de longues aiguilles incolores insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et la benzine. Lee sels monoacides présentent d'excellentes couleurs qui teignent la laine et la soie en jaune avec une nuance verte.

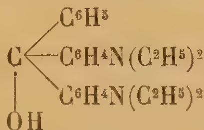
III. — *Couleurs vertes.*

6. — La solution aqueuse présente un beau vert. Avec les alcalis, elle donne un précipité rose ou grisâtre; avec les acides, elle donne une coloration jaune. *Vert malachite.*



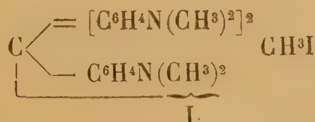
Le produit commercial contient toujours trois molécules d'acide oxalique. Il a remplacé « le vert à l'iode » et est largement employé dans l'industrie. Il se dissout dans l'alcool méthylique, ce qui le distingue du « vert de méthyle ».

7. — La solution aqueuse est d'un vert jaunâtre. Avec NH^3, elle forme un précipité peu considérable ou n'en forme point; avec H^2SO^4, elle se colore en jaune. *Vert brillant.*



Il existe une double combinaison de cette base avec $ZnCl^2$. Le sulfate a une nuance jaune plus prononcée que le chlorhydrate.

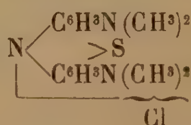
8. — La solution aqueuse est colorée en bleu ou bleu verdâtre; avec les acides, cette couleur forme une coloration jaune. Les alcalis la décolorent sans former un précipité. En chauffant à 100° un échantillon teint, le vert passe au violet. *Vert méthyle, Vert à l'iode.*



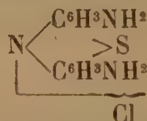
On peut remplacer l'iode par le chlore. Lorsque la couleur (ou un échantillon teint) est chauffée à 120°, il se dégage CH^3I ou CH^3Cl et la couleur devient violette (hexaméthylrosaniline). Les dérivés brométhyliques se trouvent aussi dans le commerce et présentent des nuances jaunes très prononcées. Le vert méthyle et le vert à l'iode se rencontrent aussi à l'état des sels doubles qu'ils forment avec $ZnCl^2$. Ils teignent le coton mordancé avec du tannin. La laine ne se teint pas immédiatement. Pour teindre la laine, il faut ajouter aux couleurs de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elles montrent une réaction alcaline, ou sulfoner l'étoffe, c'est-à-dire la traiter par une solution acidulée de $NaHS^2O^3$ additionnée de soufre broyé. Actuellement, on emploie au lieu de ces couleurs « le vert malachite ».

IV. — *Couleurs bleues.*

9. — Très soluble dans l'eau. Par l'addition de HCl, la dissolution prend une nuance verdâtre et pâlit. A l'état concentré, elle forme avec NaOH concentrée un précipité noir lilas. La couleur contient du zinc. Une solution de chlorure de chaux à 5 pour 100 ne détruit la couleur qu'au bout de quelques heures. H^2SO^4 produit une coloration vert d'herbe. *Bleu méthylène.*



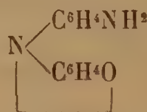
Le « bleu méthylène » appartient aux indamines et est un dérivé du « vert de Lauth » (thionine) :



Comme la plupart des bases ammoniacales, le « bleu méthylène » teint très faiblement la laine non sulfonée. Mais il teint très bien la soie et le coton mordancé avec du tannin. Il donne des nuances vert bleuâtre sur le coton; il produit une coloration semblable à celle de l'indigo. On peut le mêler avec le « vert malachite », le « violet méthyle », etc., avec lesquels il donne de belles nuances.

10. — La solution aqueuse est colorée en bleu lilas. Avec H^2SO^4 concentré, elle se colore en vert. La solution étant étendue avec de l'eau, le vert passe au bleu et ensuite au lilas; avec NaHO, elle forme un précipité noir brunâtre. Étant réduite par Zn et CH^3COOH, elle se colore d'abord en vert. *Bleu nouveau B* et *D* (*Casselle*).

La formule de constitution de cette couleur n'est pas encore définie. La couleur appartient probablement aux indophénols.



Un autre « Bleu nouveau » vient de faire son apparition dans le commerce. Il donne les réactions suivantes :

La solution aqueuse chaude est colorée en violet, la solution froide en vert. Avec les alcalis, il forme un précipité brun rouge; avec HCl, un léger précipité bleu; avec H^2SO^4, une coloration rouge violet.

11. — Peu soluble dans l'eau froide, cette couleur se dissout facilement dans l'eau chaude en lilas. Avec le tannin, elle forme un précipité bleu indigo; avec H^2SO^4, elle se colore en vert bleuâtre. Étendue avec de l'eau, cette dernière solution passe par le bleu et devient violette en formant un précipité qui se dissout dans l'eau en excès. Avec NaOH concentrée, elle donne un précipité brun rouge. *Muscarine* (*D* et *H*).

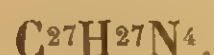
V. — *Couleurs violettes.*

12. — Très soluble dans l'eau, la couleur forme avec les alcalis un précipité brun lilas. Avec H^2SO^4, la solution se colore en jaune qui passe, par l'addition d'eau, au vert, bleu et lilas. *Violet méthyle, Violet Hoffmann.*

Ces couleurs sont constituées par un mélange d'hexa-, penta-, tétra- et tri-méthylalizarines. Elles sont employées très rarement.

13. — Peu soluble dans l'eau. Forme avec HCl une nuance bleuâtre; avec les alcalis, un précipité brun fibreux; avec H^2SO^4, une coloration lilas terreux. Par l'addition d'eau, la solution se colore en bleu et ensuite de nouveau en lilas terreux. *Violet neutre.*

14. — Peu soluble dans l'eau. Forme avec les alcalis un précipité lilas; avec H^2SO^4, une solution grise. Étendue avec de l'eau, elle se colore en bleu, violet et violet rouge. *Mauvéine* (*Rosolane*).



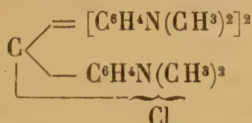
$$C^{27}H^{27}N^4.$$

C'est la première couleur d'aniline artificiellement composée (1856), ce qui n'empêche que sa formule ne soit pas connue. Elle a beaucoup de commun avec les safranines; elle forme, par exemple, la parasafranine par l'oxydation de la solution acétique. Mais la solution alcoolique est dépourvue de fluorescence. La mauvéine n'est plus employée dans l'industrie.

15. — La solution aqueuse est colorée en rouge lilas. L'addition d'alcool produit une fluorescence brun rouge. Avec H^2SO^4, elle forme une coloration verte qui passe, par l'addition d'eau, au bleu et ensuite au lilas. *Améthyste* (*Fuchsia giroflée*).

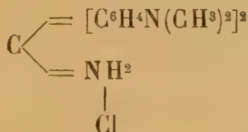
L'améthyste est une safranine tétraéthylique. On en fait usage pour teindre les soies. La couleur n'est pas durable, surtout sous l'action de la lumière.

16. — La solution aqueuse présente une nuance lilas. Forme avec HCl une coloration orangée; avec NaOH, un précipité brun lilas; avec H^2SO^4, une coloration orangée qui ne se modifie pas par l'addition d'eau. Dans l'éther, la base se dissout en jaune. *Violet cristallisé.* Dans le commerce, cette couleur se trouve en forme des prismes hexagonaux.



VI. — *Couleurs brunes, jaunes et bleues.*

17. — La solution aqueuse est colorée en jaune. Avec les alcalis, la couleur forme un précipité blanc jaunâtre qui se dissout dans l'éther sans fluorescence. Par l'ébullition avec H^2SO^4 étendu, la solution perd peu à peu sa coloration et se décolore à la fin entièrement. Réduite par le zinc en poudre et CH^3COOH, elle se colore pour un moment en vert. *Auramine.*

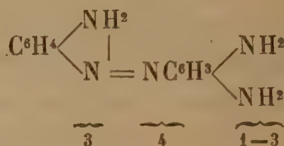


C'est une couleur jaune très précieuse. Elle se fixe sur les étoffes de coton mordancées avec du tannin et se nuance bien avec les autres couleurs basiques vertes et rouges.

18. — Cette couleur teint la laine en jaune. La solution chaude, étant refroidie, se transforme en une masse gélatineuse d'un rouge sanguin. Avec H^2SO^4, elle se colore en brun jaunâtre. *Chrysoïdine.*

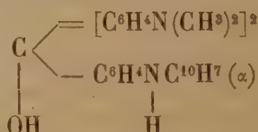
Le chlorhydrate se décompose par l'eau. La chrysoïdine s'emploie peu. Elle se fixe sur le coton mordancé avec du tannin.

19. — Les couleurs de ce groupe teignent la laine en brun orangé. Avec H^2SO^4, elles forment une coloration brune. La solution chaude, en refroidissant, ne forme pas une masse gélatineuse (en différence de la chrysoïdine). *Vésuvine*, *Brun Manchester*, *Brun Bismark*.



Teignent les étoffes de coton mordancées avec du tannin et les cuirs.

20. — Soluble dans l'eau, cette couleur forme avec les acides une coloration brune, et les alcalis un précipité brun rouge. Elle est décolorée par le zinc en poudre et CH^3OOH, et se colore avec H^2SO^4 en brun rouge, ensuite en vert, et enfin en bleu. *Bleu Victoria.*

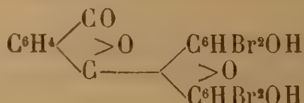


C'est là probablement la formule du bleu Victoria, bien qu'il n'ait été analysé qu'une seule fois par M. Weingartner, à Mulhouse. Teint les étoffes de coton mordancées avec du tannin.

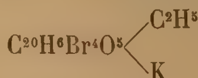
LES COULEURS ACIDES (1).

VII. — *Phtaléines.*

21. — La solution aqueuse est colorée en vert avec une fluorescençe vert jaunâtre qui est d'autant plus nette que la solution est plus diluée. Avec les acides, elle donne un précipité orangé fibreux, qui se dissout dans l'éther en jaune; avec H^2SO^4 concentré, la couleur forme une solution jaune. Chauffée, elle dégage de l'acide bromhydrique sous forme de vapeurs blanches. Par l'addition de MnO^2, elle dépose du brome. *Eosine.*



L'éosine est une tétrabromofluorescine et est employée au lieu des safranines. Elle forme d'excellents vernis avec les oxydes de plomb (colorés en rose) et d'antimoine, et l'alumine. Elle se trouve dans le commerce à l'état des sels de Na qui sont solubles à l'eau, tandis que l'acide ne l'est pas. Le tétrabromo présente une nuance violet; moins le sel contient de brome, plus la nuance est jaune. Les éosines éthylées



s'appellent « éosines alcooliques », « spirteosin », « primerose à l'alcool ». Ces dernières, solubles dans l'alcool, sont employées pour teindre les soies. Teinte par l'éosine, la soie possède une belle fluorescence jaune. Dans le commerce, cette couleur se rencontre rarement à l'état pur.

---

(1) Ces couleurs se trouvent dans le commerce à l'état de sels de Na ou de doubles sels de Zn.

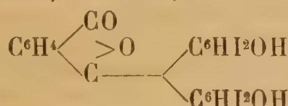
22. — La solution aqueuse est colorée en rouge, mais présente une nuance bleue plus prononcée que l'éosine et une fluorescence moindre. Avec les acides, elle forme un précipité jaune brun qui se dissout dans l'éther en jaune. Dans H^2SO^4 concentré, la couleur se dissout en jaune doré. Chauffée, elle dégage aussi de l'acide bromhydrique. La solution ammoniacale, étant réduite par le zinc en poudre, se colore rapidement à l'air. Chauffée sur une plaque de platine, la couleur brûle vite en formant le serpent de Pharaon. *Safrosine* (*écarlate, écarlate d'éosine*), *Lutécienne*, *Kaiserroth*.

Cette couleur est un sel Na de dibromo-dinitro-fluorescéine. Elle teint la laine en rouge avec une nuance violette. Combinée aux couleurs jaunes, elle donne des tons rouge clair.

23. — La solution aqueuse présente une coloration rouge bleuâtre avec une légère fluorescence verte. Elle forme avec l'acide chlorhydrique un précipité couleur de chair qui se dissout dans l'éther en brun jaune; H^2SO^4 dissout la couleur en jaune doré. Chauffée, elle dégage des vapeurs de HBr; avec MnO^2, elle dépose du brome. *Phloxine*.

Différentes marques de cette couleur sont des sels alcalins des tétrabromodichloro- et tétrabromotétrachlorofluorescéines : $C^{20}H^6Cl^2Br^4O^5$ et $C^{20}H^4Cl^4Br^4O^5$. La phloxine est employée pour teindre les soies. Les éthers éthyliques de ces couleurs acides sont connus sous le nom de « cyanosine ».

24. — La solution aqueuse est colorée en rouge bleuâtre. Avec HCl, elle forme un précipité orangé; H^2SO^4 dissout la couleur en jaune doré. Par l'échauffement, de l'iode est sublimé. *Erythrosine* (*Tetraïodofluorescéine*).



Cette couleur se rencontre à l'état de sel de Na et se distingue de l'éosine (21) par des nuances violettes plus prononcées. Elle forme avec l'alumine des vernis et est employée, pour cette raison, pour teindre les étoffes de coton.

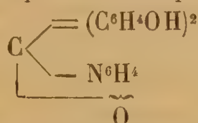
25. — La solution aqueuse est colorée en rouge foncé bleuâtre, sans fluorescence; la solution alcoolique est colorée en rouge avec une jolie fluorescence. Avec HCl, elle donne un précipité ponceau qui se dissout dans l'éther en orangé; H^2SO^4 dissout la couleur en orangé. Réduite par le zinc en poudre, la solution s'oxyde difficilement et très peu à l'air. La couleur étant chauffée dans un tube à essai, de l'iode se dépose sur les parois. *Rose Bengale*.

Le rose Bengale est une tétraïododichloro- ou tétraïodotétrachlorofluorescéine et se distingue par sa nuance violette. Il est employé pour teindre les soies.

26. — La solution aqueuse est jaune brun avec une fluorescence verte. Avec HCl, elle forme un précipité jaune et la fluorescence disparaît. *Uranine* (*Fluorescéine*), *Chrysoline* (*Benzylfluorescéine*).

L'uranine est un sel alcalin de la fluorescéine : $C^{20}H^{10}O^5Na^2$, et la chrysoline est un gras phénylique de la fluorescéine. Comme couleurs individuelles, elles sont rarement employées pour teindre les soies. Après en avoir teint la soie et plongé celle-ci dans un bain de brome ou d'iode, on peut reproduire sur les fibres les rouges d'éosine.

27. — La solution est colorée en rouge d'éosine; avec HCl, elle donne un précipité jaune; H^2SO^4 concentré dissout la couleur en jaune. L'iode et le brome ne se déposent pas par l'échauffement. La solution aqueuse sent le phénol. *Coralline ou Pæonine*, *Aurine*.



L'aurine, chauffée sous pression avec de l'ammoniaque, forme, par substitution du groupe NH^2 au groupe OH, la coralline rouge ou pæonine.

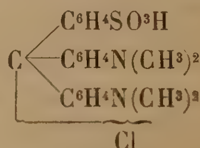
A ce groupe de couleurs appartient aussi l'« azuline », qui est, du reste, peu employée dans ces derniers temps, étant remplacée par le bleu d'aniline. L'« azyline » qui se rencontre parfois dans le commerce est une tout autre couleur ayant un caractère basique : $(CH^3)^2NC^6H^4N = NC^6H^4N(HC^3)^2$.

VIII. — *Dérivés des rosanilines sulfoniques.*

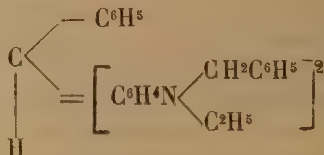
28. — La solution aqueuse est colorée en bleu rouge. Elle est décolorée par $NaOH$; par l'addition de CH^3COOH, la coloration réapparaît. H^2SO^4 dissout la couleur en jaune; diluée, cette solution devient rouge. *Fuchsine acide.*

Si la rosaniline est traitée par l'acide sulfurique fumant, un sulfoconjugué (probablement disulfo) de rosaniline se forme, qui est connu sous le nom de fuchsine acide. Cette couleur est employée pour teindre la laine. Pour les soies, elle est remplacée par les couleurs azoïques et ne s'emploie que pour nuancer les autres couleurs.

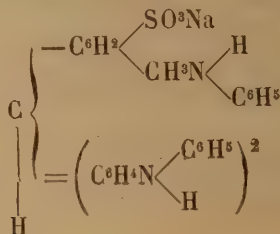
29. — Cette couleur se dissout aisément dans l'eau en jaune pâle. Les acides augmentent l'intensité de la coloration; ajoutés en excès, ils produisent une coloration jaune. Les alcalis décolorent la solution. *Vert acide*, *Vert lumière S* (*Helvetiagrün*).



Cette couleur teint sur bain acidulé la soie et la laine sulfonée (Voyez couleur 8). Les échantillons teints peuvent soutenir un échauffement de courte durée à 150° centigrades sans se décolorer. Elle se fixe aussi sur les étoffes de coton teintes par le quercitron. Pour teindre les soies, on emploie aussi une couleur connue sous le nom de « vert acide liquide » dont la constitution chimique est :



30. — La solution aqueuse est presque entièrement décolorée par les alcalis. La laine retire la couleur de la solution ammoniacale et, après avoir été lavée dans un bain acidulé, devient bleu foncé. *Bleu alcalin B—6B.*



Cette couleur est le premier produit de l'action de l'acide sulfurique sur le bleu d'alizarine. Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, tandis que l'acide ne l'est pas. En différence avec les autres couleurs sulfoniques, le bleu alcalin se fixe sur la soie et la laine sur bain alcalin; mais à la sortie de ce bain, la coloration de l'étoffe est très faible et exige un avivage dans un bain acidulé. Après l'avivage, un beau bleu s'obtient. Le bleu alcalin n'est employé que pour teindre la laine.

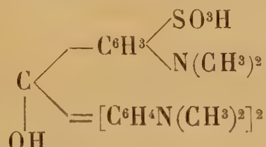
31. — La couleur est soluble dans l'eau et ne teint la laine que sur bain acide. Les alcalis ne précipitent pas la solution aqueuse. *Bleu soluble B—6B*, *Chinablau.*

Sous le nom de « bleus solubles » circulent dans le commerce des mélanges de bleu d'aniline tri-et tétrasulfonés. Ils teignent les étoffes de coton mordancées avec le savon et l'alun.

MM. Gros, Bernard et Schaefer préparent une couleur connue sous le nom de « bleu de Mulhouse » en traitant la rosaniline par la gomme-laque en solution alcaline. La constitution de cette couleur n'est pas connue.

32. — La solution aqueuse est lilas. NH^3 la décolore sans former un précipité. H^2SO^4 dissout la couleur en orangé. Diluée, cette solution se colore successivement en vert, bleu et lilas. *Violet acide* (*souvent liquide*).

La marque 6 B est un sulfodérivé du violet cristallisé (Voy. n° 16).



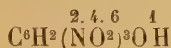
33. — La coloration de la solution aqueuse varie du gris bleuâtre au gris rouge. Avec HCl, la solution donne un précipité bleuâtre (rougeâtre); avec les acides, elle se colore en bleu ou en lilas. L'acide azotique étendu ne la décolore pas, même à l'échauffement. *Induline*, *Nigrosine* (*Gris d'acier*, *Gris d'argent*).

Les indulines solubles sont les sels alcalins des dérivés sulfoniques des indulines insolubles. Leur constitution n'est pas bien définie.

Elles sont employées pour teindre la laine et la soie à la place de l'indigo et du carmin. Les nigrosines présentent une nuance grise plus prononcée. On en teint des étoffes en ajoutant au bain de l'acide sulfurique ou de l'alun.

IX. — *Couleurs nitrées* (*nitrophénols*).

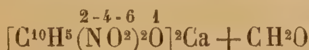
34. — La solution aqueuse est colorée en jaune verdâtre et a une saveur amère. Les alcalis la colorent en bleu, sans donner un précipité par l'addition subséquente d'acide chlorhydrique. Chauffée, cette couleur ne fait explosion qu'après addition de Na^2CO^3. *Acide picrique.*



$$C^6H^2\overset{2.4.6}{(NO^2)^3}\overset{1}{OH}$$

L'acide picrique teint la soie et la laine en un beau jaune et est aussi employé pour nuancer les autres couleurs. Il se fixe sur la soie non mordancée et contient presque toujours $NaHSO^4$ et de l'acide oxalique. La benzine dissout la couleur sans attaquer les matières étrangères qu'elle contient.

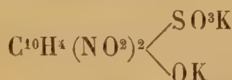
35. — La solution aqueuse est jaune doré; avec HCl, elle donne un précipité blanc jaunâtre soluble dans l'éther. *Jaune de Martius* (*Naphtalinique*).



$$[C^{10}H^5\overset{2-4-6}{(NO^2)^2}\overset{1}{O}]^2Ca + CH^2O$$

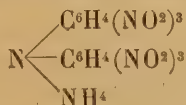
Cette couleur se trouve dans le commerce à l'état de sel de calcium; se distingue de l'acide picrique par l'absence de la saveur amère, ce qui fait qu'elle est employée pour teindre les produits alimentaires, le macaroni par exemple, bien qu'elle soit très vénéneuse. Sur la laine et la soie, elle se fixe très mal.

36. — La solution aqueuse est colorée en jaune doré; elle ne donne pas de précipité avec HCl et ne colore pas l'éther. *Jaune naphtol S.*



Le sel de K est peu soluble. La couleur est employée en grandes quantités pour teindre la soie.

37. — La solution aqueuse concentrée est colorée en rouge; diluée, elle devient jaune. H^2SO^4 ne modifie pas la coloration; avec HCl, la solution donne un précipité jaune; avec les alcalis en excès, elle forme un précipité rouge foncé (se trouve ordinairement dans le commerce à l'état de sel ammoniacal). *Aurantia.*



Le sel ammoniacal forme une poudre rouge et donne sur la soie et la laine une belle coloration orangée. Étant vénéneux, il n'est pas employé actuellement.

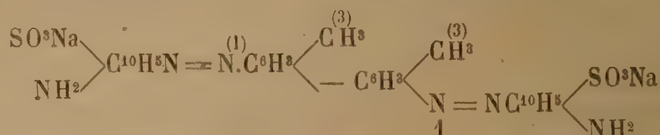
X. — *Couleurs azoïques dérivées de la benzidine.*

38. — La solution aqueuse est rouge; avec la trace de HCl, elle se colore en bleu; H^2SO^4 concentré dissout la couleur en bleu d'ardoise; l'addition d'eau ne modifie pas cette coloration. *Rouge Congo.*

$$(SO^3Na)(NH^2)C^{10}H^5N = NC^6H^4 - C^6H^4N = NC^{10}H^5(NH^2)(NaSO)^3$$

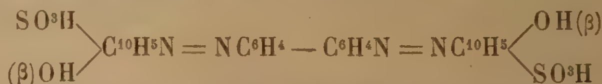
Cette couleur teint les étoffes végétales non mordancées. La moindre trace d'acide change la coloration rouge en bleu.

39. — La solution aqueuse est rouge orangé. H^2SO^4 concentré dissout la couleur en violet. En solution concentrée, elle donne avec HCl un précipité brun; en solution étendue, elle se colore avec HCl en brun. *Benzopurpurine.*



La benzopurpurine est un homologue du Congo. Elle teint aussi les étoffes végétales non mordancées.

40. — La solution aqueuse est colorée en bleu lilas; avec les alcalis, elle se colore en rouge. H^2SO^4 concentré dissout la couleur en lilas. En solution concentrée, elle forme avec HCl un précipité lilas. *Bleu azoïque, Azoblau.*



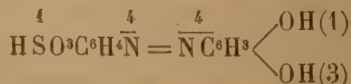
Le bleu azoïque est un dérivé de la benzidine et de l'acide naphtolsulfonique. Il teint les étoffes non mordancées.

XI. — *Couleurs azoïques.*

Tous les dérivés sulfoniques des amidoazo- et tetraazo-conjugués se décolorent, étant réduits par NH^3 et Zn (il faut éviter tout échauffement). La solution filtrée est jaune clair. Un papier à filtre humecté par plusieurs gouttes de cette solution et chauffé au feu nu prend une coloration intense. Les autres dérivés azoïques ne produisent pas de taches sur le papier à filtre ou en produisent de brunes. Pour les réactions avec $BaCl^2$ et $CaCl^2$, il faut prendre des solutions concentrées de couleurs.

Couleurs jaune orangé.

41. — Avec H^2SO^4, cette couleur donne une coloration jaune qui, par l'addition d'eau, passe au rouge et ensuite à l'orangé. La solution aqueuse est jaune. $BaCl^2$ produit un précipité; $CaCl^2$ n'en produit pas. *Jaune solide R et G, Resorcingelb* (*Tropéoline O*).

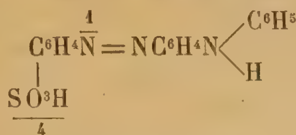


Cette couleur se trouve dans le commerce à l'état de sel de Na. Elle teint la soie et la laine en un beau jaune avec une nuance orangée. Le jaune solide R est plus soluble à l'eau que l'autre.

42. Avec H^2SO^4, la couleur donne une coloration lilas; l'addition d'eau détermine la coloration en rouge lilas et la formation d'un précipité gris. La solution aqueuse est jaune et cristallise en refroidissant. $CaCl^2$ forme un précipité cristallin insoluble; $BaCl^2$, un précipité insoluble. *Jaune de diphénylamine* (*Tropéoline OO*), *Orangé n° 4.*

Un dérivé nitré circule dans le commerce sous le même nom. Après la réduction par le Zn, il laisse sur

le papier à filtre une tache brune. Chauffé sur une plaque de platine, il fait explosion. Forme des vapeurs jaunes.



Cette couleur s'obtient de l'acide paradiazobenzosulfonique. L'acide est peu soluble; les sels alcalins se dissolvent mieux. Elle est employée comme une couleur acide orangée. Son isomère, l'acide métaphénylamidiazobenzosulfonique s'appelle métanylgelb (52).

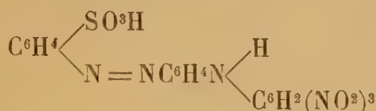
43. — La solution aqueuse est colorée en jaune. En refroidissant, elle cristallise en petites lamelles brillantes colorées en jaune. Les acides étendus précipitent des écailles rouge lilas. H^2SO^4 concentré produit une coloration jaune qui change en rouge carmin par l'addition d'eau. *Orangé de méthyle* ou *éthyle*.

S'obtient en diazotant les dérivés méthyliques ou éthyliques. Ces couleurs sont très chères et on n'en fait usage que dans les laboratoires.

44. — La solution aqueuse est jaune et cristallise en refroidissant. $BaCl^2$ produit un précipité jaune qui cristallise (dans une solution étendue) en petites lamelles brillantes jaunes; H^2SO^4 produit une coloration vert bleuâtre; par l'addition d'eau, une coloration lilas et un précipité gris. *Jaune N* (*Poirier*).

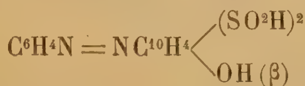
45. — H^2SO^4 produit une coloration vert jaunâtre; par l'addition d'eau, une coloration lilas et un précipité gris. La solution aqueuse est jaune et cristallise en refroidissant. Avec $CaCl^2$, elle donne un précipite orangé qui, par l'ébullition, devient rouge et cristallin. *Lutéoline*.

46. — H^2SO^4 produit une coloration rouge carmin; par l'addition d'eau, une coloration jaune. La solution aqueuse est jaune (souvent trouble); avec NaOH en solution alcoolique, elle forme une coloration rouge tirant sur le lilas. Étant comburée, la couleur forme le serpent de Pharaon. *Citronine* (*Jaune indien*, *Curcumine*, *Azoflavine*).



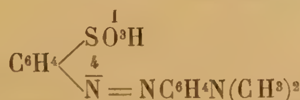
Cette couleur est un dérivé nitré de l' « Orangé n° 4 » (Voy. couleur 42).

47. — H^2SO^4 produit une coloration orangé foncé; l'addition d'eau ne modifie pas cette coloration. $CaCl^2$ forme un joli précipité cristallin. *Orangé G.*



Cette couleur teint les étoffes en orangé avec nuance jaunâtre.

48. — H^2SO^4 produit une coloration orangé brun qui ne se modifie pas par l'addition d'eau. La solution aqueuse est jaune; la moindre trace de HCl la précipite en lamelles jaunes; HCl en excès produit un précipité gris en aiguilles. *Tropéoline D* *Chrysoïne*), *Orangé n° III.*



Les sels sont colorés en jaune doré. La couleur est très sensible aux acides, et, pour cette raison, peu employée.

49. — H^2SO^4 produit une coloration rouge carmin; par l'addition d'une petite quantité d'eau, un précipité orangé se forme. La solution aqueuse est orangé rouge. Avec $CaCl^2$, elle donne un précipité jaune; avec de l'eau chaude en excès, ce précipité cristallise en aiguilles rouges. $BaCl^2$ produit un précipité peu soluble. *Orangé II* (*Mandarine*).

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}SO^3Na\\ \underset{1}{N}=\underset{4}{N}C^{10}H^6OH\end{array}\right.$$

Il diffère des couleurs azoïques dérivant de l'α-naphtol en ce que les alcalis en excès ne modifient pas la coloration de la solution. L'orangé II est une couleur azoïque des plus importantes et est employé pour teindre la laine et la soie en orangé. L'opération est effectuée dans un bain acidulé.

50. — H^2SO^4 produit une coloration lilas; par l'addition d'eau, un précipité brun se forme, ensuite une solution orangée. La solution aqueuse est rouge orangé. Avec $NaOH$, elle donne une coloration rouge carmin. *Orangé I* (*Tropéoline OOO*).

$$\underset{1}{\underline{HSO^3}}C^6H^4N=NC^{10}H^6\underset{\alpha}{\underline{OH}}$$

L'orangé I est un sulfoazobenzol-α-naphtol (change de coloration sous l'action des alcalis en excès). Il donne des nuances jaune orangé d'un rouge plus prononcé et moins pures que l'orangé II. Grâce à sa trop grande sensibilité aux alcalis, il est peu employé.

51. — La solution aqueuse est colorée en orangé. Concentrée et refroidie, elle forme un précipité. H^2SO^4 produit une coloration jaune; $BaCl^2$, un précipité jaune doré; $CaCl^2$ ne produit rien. *Tartrosine.*

Sa formule n'est pas bien connue. La tartrosine résulte de l'action de l'acide tartrique sur l'hydrasine.

52. — H^2SO^4 produit une coloration violet sale; par l'addition d'eau, une coloration rouge de fuchsine. La solution aqueuse est orangée. $BaCl^2$ produit un précipité peu soluble. *Métanylgelb.*

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overline{SO^3H}^{\,3}\\ \underset{1}{\underline{N}}=NC^6H^4N\left\langle\begin{array}{l}H\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array}\right.$$

ou

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}(SO^3H)^2\\ N=NC^6H^4N\left\langle\begin{array}{l}H\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Cette couleur diffère de la tropéoline OO (Voy. n° 42) en ce qu'elle a les groupes SO^3H et N dans la position méta. Elle donne des nuances jaunes. On emploie aussi dans l'industrie les dérivés nitrés de cette couleur.

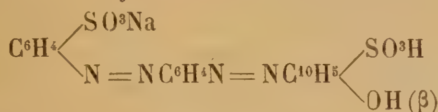
COULEURS ROUGE BORDEAUX.

53. — La solution aqueuse concentrée devient gélatineuse en refroidissant. Avec les acides, cette couleur forme un précipité rouge brun fibreux. Avec H^2SO^4, elle donne une solution verte qui, par l'addition d'eau, se colore en bleu, ensuite en lilas, et forme enfin un précipité brun sale. *Ecarlate de Bibrich* (*Doppelscharlach*).

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}SO^3Na\\ N=NC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}SO^3Na\\ N=NC^{10}H^6\overset{\beta}{\overline{OH}}\end{array}\right.\end{array}\right.$$

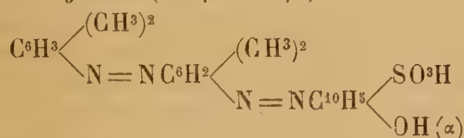
Cette couleur teint, sur bain acide, la laine et la soie en rouge cochenille. A l'état pur, elle contient deux fois autant de principe colorant que les couleurs dérivées de l'acide naphtoldisulfonique (différentes marques Ponceau R—4 R, Meister, Lucius).

54. — $CaCl^2$ produit un précipité rouge fibreux qui, par l'ébullition, devient cristallin et se colore en brun noir. Avec H^2SO^4, la couleur forme une solution bleue qui, étendue avec de l'eau, devient lilas et enfin rouge. La solution ammoniacale réduite avec du zinc en poudre se colore à l'air en jaune. *Ecarlate de crocéine 3B.*

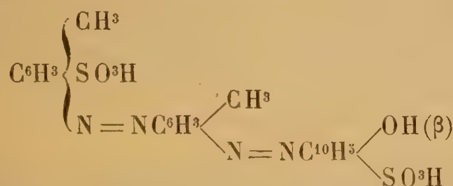


Cette couleur teint la laine et la soie en un beau rouge. Elle est aussi employée à teindre les étoffes de coton, bien qu'elle supporte mal le lavage.

55. — La solution aqueuse se condense en refroidissant et forme des cristaux bronzés. La couleur forme avec H^2SO^4 une solution violette qui, par l'addition d'eau, donne un précipité brun. *Ponceau de xylidine* (*α-naphtolsulfo*).



56. — Sous l'action du sulfate de magnésie, la solution aqueuse concentrée dépose, en refroidissant, de longs cristaux soyeux. H^2SO^4 produit une coloration bleue. La laine se teint en un beau rouge. La solution ammoniacale, étant réduite, ne se colore pas en jaune. *Écarlate de crocéine 7B, extra.*



Provient de la toluydine. Présente une nuance bleue plus prononcée que n° 54.

57. — La solution aqueuse est colorée en rouge. H^2SO^4 produit une coloration rouge d'éosine. Avec $BaCl^2$, la couleur donne un précipité presque insoluble; avec $CaCl^2$, un précipité qui se forme peu à peu. *Ponceau R — 3R* et *G.*

Toutes les marques de cette couleur s'obtiennent par l'action des conjugués diazoïques des homologues supérieurs de l'aniline sur l'acide β-naphtolsulfonique ou l'acide disulfonique (sels « R. et G. Meister, Lucius »).

58. — La solution aqueuse est rouge. Dans l'ammoniaque, la couleur se dissout en brun rouge; dans H^2SO^4, en rouge violet qui passe, par l'addition d'eau, au rouge pur. Avec $BaCl^2$, elle forme un précipité brun peu soluble; avec $CaCl^2$, un précipité rouge apparaissant peu à peu. *Coccine, Coccinine.*

Par la combinaison de l'acide β-naphtoldisulfonique (sel R) avec les conjugués diazoïques de l'éthylxylène ($C^6H^3CH^3OC^2H^5N = N$.....), de cumène et de mésithylène, des couleurs se forment qui ressemblent aux couleurs xylidiniques, en présentant des nuances bleuâtres plus ou moins prononcées. Par l'action du sel R sur l'orthodiazoanisol et ses homologues, on obtient de belles couleurs aux nuances bleues, connues sous les noms ci-dessus.

59. — La solution aqueuse est colorée en rouge brun foncé; la même nuance est reproduite sur la laine. Avec H^2SO^4, la couleur donne une solution lilas qui, par l'addition d'eau, devient rouge. Si on ajoute à la solution concentrée de la couleur une goutte de Na^2CO^3 concentrée, il se produit un précipité brun en écailles. *Rocceline, Echtroth, Rouge rolide.*

La couleur est très riche en principe colorant et produit sur la laine une coloration bleuâtre, d'une nuance peu pure. Sur la soie, elle donne un beau rouge ponceau.

60. — La solution aqueuse est colorée en rouge Bordeaux. Avec $BaCl^2$, la couleur forme un précipité peu soluble; avec $CaCl^2$, un précipité brun rouge facilement soluble; avec H^2SO^4, elle donne une solution bleue (indigo); étendue avec de l'eau, cette dernière devient rouge. *Bordeaux G* et *R*.

La combinaison de l'acide β-naphtoldisulfonique avec la diazo-α-naphtaline donne naissance à une série de couleurs connues sous le nom de *Bordeaux*. La combinaison du même acide avec la diazo-β-naphtaline produit des couleurs aux nuances jaunes plus prononcées, couleurs dont la portée industrielle n'est pas trop grande.

61. — Par l'addition d'ammoniaque, la solution aqueuse se colore en rouge lilas foncé. Étant réduite, la solution ammoniacale se colore à l'air en jaune. Avec H^2SO^4, la couleur forme une solution bleue. *Ponceau S.*

$$C^6H^5N = NC^6H^4N = NC^{10}H^4(SO^3H)^2OH$$

62. — La solution aqueuse est orangée. La solution ammoniacale, étant réduite, se colore à l'air en jaune. Avec HCl, la couleur donne une solution lilas; avec H^2SO^4, une solution lilas rouge qui devient rouge de fuchsine, étant étendue avec de l'eau; avec $BaCl^2$, elle forme un précipité cristallin peu soluble. *Azoflavine.*

Cette couleur appartient aux couleurs azoïques nitrées et renferme le groupe Cl. Elle s'emploie pour teindre la soie.

XII. — *Couleurs dérivées de l'anthracène.*

63. — La solution aqueuse est colorée en rouge brun. La couleur forme avec HCl une solution jaune; avec NH^3, une solution rouge de fuchsine; avec NaOH concentrée, une solution lilas; avec H^2SO^4, une solution jaune doré qui devient jaune de paille par l'addition d'eau; avec $CaCl^2$, un précipité rouge. Elle se réduit difficilement. *Alizarine S.*

L'alizarine se fixe sur un mordant chromé, comme le n° 64.

64. — La solution aqueuse est rouge violet et la solution ammoniacale est verte. La solution réduite avec du zinc et de l'ammoniaque s'oxyde à l'air en formant un précipité vert. *Céruléine S.*

Cette couleur est un composé incolore et soluble de la céruléine.

```
          C = O
C6H4 <        > C6H(OH) O
          C       > O     |
          | \             |
          |   C6H2 <     — O
          |          \ O
          |____________|
```

avec $2NaHSO^3$.

Par l'addition de l'alcali ou de l'acide, cette combinaison se décompose et la céruléine insoluble dans l'eau se sépare.

65. — La solution aqueuse est colorée en rouge brun. La couleur forme avec NH^3 une solution bleu verdâtre; avec NaOH, une solution verte; avec HCl, une solution jaune orangé; avec Zn et NH^3, elle donne une solution rouge brun qui s'oxyde facilement à l'air en formant un précipité bleu. Elle se dépose de la solution par l'échauffement à une température élevée. *Bleu d'alizarine S.*

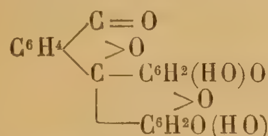
XIII. — *Couleurs insolubles dans l'eau.*

66. — La couleur donne avec NaOH une solution lilas. L'aniline la dissout en bleu. Avec H^2SO^4, elle donne une solution bleue. Elle teint les étoffes de coton mordancées avec du tannin. *Gallocyanine* (*Violet solide D. H.*).

Le violet solide appartient probablement au groupe de safranines. Il s'obtient par l'action de la nitroso-diméthylaniline sur les acides oxycarbonés, à savoir : l'acide gallique, le tannin. La couleur possède une nuance violette, bleue, et même verdâtre. Celle fabriquée par la maison Durand et Huguenin, à Basel,

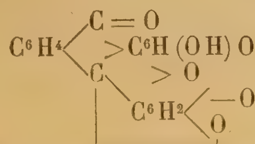
avec l'acide gallique est violet bleuâtre et porte le nom de « violet solide D. H. ». La couleur fabriquée avec l'acide catéchique présente une nuance bleue; celle fabriquée avec la maurine, une nuance verte. Le violet solide se trouve dans le commerce sous forme de masse pâteuse renfermant 10 pour 100 de pigment et une petite quantité de bisulfite de soude. Revêtant à la fois les caractères d'acide et de base (ce qui est dû à la présence des groupes COOH, OH et N $(CH^3)^2$), cette couleur forme des laques avec les oxydes des métaux lourds et se fixe sur le tannin. C'est ainsi qu'avec le chrome elle donne une couleur violette très durable. Mêlée avec des couleurs jaunes (on ajoute aussi du tannin et du bleu de méthylène), elle donne de belles nuances indigo. Les étoffes teintes avec de la gallocyanine possèdent après le lavage une couleur plus uniforme que celles teintes par l'indigo.

67. — La couleur donne avec NaOH concentrée une solution bleue (indigo) qui, par l'addition d'eau, devient rouge violet; avec H^2SO^4, une solution orangée. (Elle se trouve dans le commerce sous forme de pâte.) *Galléine.*



La galléine porte aussi le nom de « Bleu d'anthracène ». Elle ne teint pas la laine et la soie non mordancées. Avec le fer, elle forme le noir et le gris; avec l'aluminium, le violet. Elle sert à la fabrication de la céruléine.

68. — La couleur forme avec NaOH une solution verte; avec H^2SO^4, même solution (sous forme de pâte). *Céruléine.*



Cette couleur est un dérivé de la phénylanthracène et s'obtient par l'échauffement, à 200° centigrades, de la « galléine » avec H^2SO^4. Avec $NaHSO^3$, elle forme une combinaison qui se décompose facilement par l'actiou de la vapeur. Avec le chrome et l'aluminium, elle donne des laques vertes très persistantes.

69. — Avec NaOH, la couleur donne une solution jaune sale; avec H^2SO^4, une solution jaune. Elle se réduit difficilement (pâte jaune de paille). *Galloflavine.*

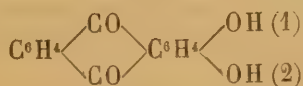
La galloflavine est un produit d'oxydation de l'acide gallique mêlé avec un alcali. Sur une étoffe de coton mordancée avec de l'alumine, elle produit une coloration jaune tirant sur le vert. La laque chromique se distingue par sa résistanec au savon, à l'air et à la lumière.

XIV.

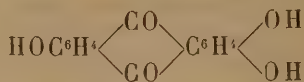
70. — La couleur se dissout dans NaHO en jaune; H^2SO^4 ne produit rien. L'étoffe de coton non mordancée se teint en jaune résistant au savon (poudre jaune orangé). *Canarine.*

Sous ce nom circule dans le commerce une couleur qui s'obtient par l'oxydation du sulfocyanate de potasse avec du brome ou du chlorate de potasse et HCl. La canarine est une couleur très durable. L'étoffe qui en est teinte peut fixer d'autres couleurs, comme la fuchsine, le bleu de méthylène, le vert de malachite, etc.

71. — La couleur se dissout dans NaOH en bleu violet. Si l'on ajoute à la solution du zinc en poudre, elle donne sur un papier à filtre une tache rouge violet sans être chauffée. *Alizarine.*



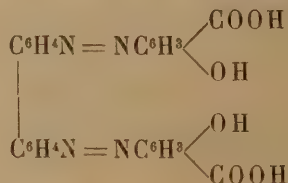
On distingue l'alizarine à nuance bleuâtre de celle à nuance jaunâtre. La première est de l'alizarine à peu près pure. La dernière renferme en quantités considérables trois différentes trioxyanthraquinones et de l'anthra- et flavopurpurine.



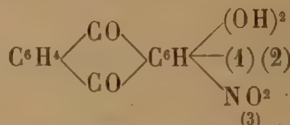
72. — La couleur se dissout dans NaOH en rouge de fuchsine. *Anthrapurpurine* et *Flavopurpurine.*

Les trois dernières couleurs se rencontrent dans le commerce à l'état de mélange dans différentes proportions et sous différentes marques.

73. — La couleur se dissout dans NaHO en orangé. Avec H^2SO^4, elle forme une solution rouge de fuchsine qui, par l'addition d'eau, donne un précipité brun. Elle teint, dans un bain de savon, l'étoffe de coton non mordancée. *Chrysamine.*



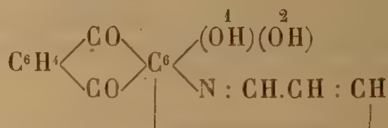
74. — La couleur se dissout dans NaOH en rouge. La solution réduite forme, sur un papier à filtre, une tache bleu foncé. *Nitroalizarine.*



Elle n'est pas employée comme couleur individuelle et sert à fabriquer le bleu d'alizarine.

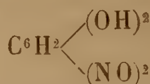
75. — La couleur se dissout dans NaOH en brun d'olive. La solution réduite, en s'oxydant, devient violet sale. Avec NaOH concentrée, la couleur forme une solution bleu sale; avec H^2SO^4, une solution rouge brun. *Marron d'alizarine.*

76. — La couleur est peu soluble dans NaOH et forme une solution verte. La solution réduite s'oxyde en bleu. *Bleu d'alizarine.*



Avec les oxydes métalliques, le bleu d'alizarine forme des laques. Dans $NaHSO^3$, il se dissout en brun.

77. — *Vert solide.*



Se vend sous forme d'une poudre verte. Étant connu depuis longtemps, le vert solide n'a été employé que dans ces derniers temps pour teindre les étoffes de coton en noir. Des expériences faites à Mulhouse font ressortir qu'il se fixe aussi bien sur la soie et la laine.

XV.

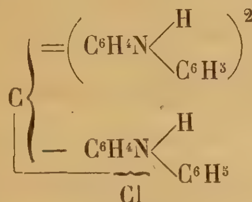
78. — La solution alcoolique est colorée en gris bleuâtre allant jusqu'à gris rougeâtre. Une petite quantité de couleur sèche chauffée avec NaOH (à 5 pour 100) et traitée avec de la benzine forme une solution incolore ou légèrement jaune possédant une fluorescence brun rouge. *Induline, Nigrosine.*

La constitution de ces couleurs n'est pas bien définie. La plupart des sels, comme les bases elles-mêmes, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide tartrique et son éther éthylique

$(COOC^2H^5.\ CHOH.\ CHOH.\ COOH.....)$.

Plus les nuances sont rouges, plus les indulines sont solubles. Les indulines font exception des couleurs basiques en ce qu'elles ne se fixent pas sur le tannin. Les nigrosines se distinguent des indulines par leurs nuances grises plus prononcées. Les sels alcalins de sulfodérivés des indulines sont solubles dans l'eau et s'emploient comme couleurs acides pour teindre la laine et la soie.

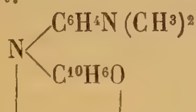
79. — La solution alcoolique est colorée en un beau bleu intense. Dans HCl, la couleur se dissout en vert bleuâtre; dans H^2SO^4, en rouge brun; dans NaHO, en brun. Elle ne donne pas de fluorescence avec la benzine. *Bleu de rosaniline, Bleu de diphénylamine.*



Les dérivés sulfoniques de cette couleur forment le « bleu alcalin » et le « bleu soluble » (nos 30 et 31).

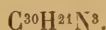
XVI.

80. — La solution alcoolique est bleue. Par l'addition d'acide chlorhydrique, elle devient brun rougeâtre. *Indophénol.*



XVII.

81. — La solution alcoolique est rouge bleuâtre avec une fluorescence rouge. *Rouge Magdala.*

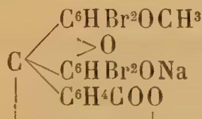


$C^{30}H^{21}N^3$.

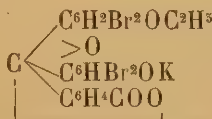
Cette couleur appartient probablement aux safranines. Elle teint la soie avec une belle fluorescence. Elle est peu employée à cause de sa cherté.

XVIII.

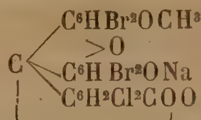
82. — La solution alcoolique est rouge bleuâtre avec une fluorescence jaune verdâtre qui disparaît par l'addition de HCl. Ce dernier produit une coloration jaune. *Primerose à l'alcool* (*méthyléosine*).



Ici appartient aussi l'éthyléosine ou Rose J. B.



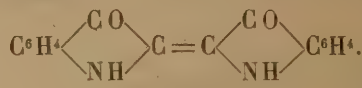
83. — La solution alcoolique est colorée en rouge bleu avec fluorescence rouge de brique. La fluorescence disparaît par l'addition de HCl qui produit une coloration orangée. *Cyanosine.*



XIX.

84. — La couleur est insoluble dans aucun réactif. Réduite en une fine poudre, elle donne avec NH^3 et Zn (ou avec $Ca(OH)^2$ et $JeSO^4$) une couleur jaune verdâtre. *Indigo.*

La formule de l'indigo est probablement :



Tableaux d'analyse qualitative des couleurs organiques artificielles

TABLEAU I.

COULEURS BASIQUES SOLUBLES A L'EAU.

On réduit la couleur avec le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique; on filtre et on neutralise la solution avec CH^3CONaO, attendu qu'un excès d'acide chlorhydrique peut former avec la couleur basique des sels dont la coloration diffère de celle de la couleur employée. C'est ainsi que la réduction de quelques couleurs, par exemple de la vésuvine (brun de Bismark), ou de la chrysoïdine, donne lieu à la formation des di- et triamines qui s'oxydent rapidement à l'air et se colorent en brun rouge. Il est bien important, par conséquent, de comparer la coloration de la solution réduite à celle de la solution primitive.

Après avoir humecté un papier à filtre par la solution réduite, on le chauffe un peu sur un feu nu pour faciliter l'oxydation. Quelques-unes des couleurs réduites et décolorées s'oxydent à l'air d'une manière tellement rapide, que le liquide se colore pendant qu'il est filtré.

La solution aqueuse, traitée avec le réactif de tannin, forme un précipité. — La solution aqueuse est réduite avec le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique et est jetée sur un papier à filtre.					
LA SOLUTION DÉCOLORÉE REPREND LA COLORATION PRIMITIVE.					La coloration primitive ne reparaît pas. Exposée à l'air, la solution reste incolore ou prend une autre coloration que celle de la solution employée.
Couleurs rouges.	Couleurs jaunes et orangées.	Couleurs vertes.	Couleurs bleues.	Couleurs violettes.	
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Fuchsine. Toluylène. Safranine.	Phosphine. Flavaniline.	Vert malachite. Vert brillant. Vert méthyle.	Bleu de méthylène. Bleu nouveau. Muscarine.	Violet de méthyle. Violet Hoffmann Mauvéine. Améthyste. Violet cristallisé.	Chrysoïdine. Vésuvine (brun de Bismark). Auramine. Bleu Victoria.

TABLEAU II.

COULEURS ACIDES SOLUBLES A L'EAU.

La réduction des couleurs non fluorescentes jaunes, orangées et rouges, doit être effectuée avec du zinc en poudre et de l'acide chlorhydrique; on neutralise la solution avec $NaCH^3COO$. Comme dans le cas des couleurs basiques, il est utile de comparer la coloration de la solution réduite et réoxydée à l'air à celle de la solution primitive, parce que la réduction des couleurs acides azoïques donne lieu à la formation des diamines et des amidophénols, qui se colorent à l'air en brun et en jaune. — Les autres couleurs acides peuvent être réduites avec le zinc en poudre et le gaz ammoniac. Un léger excès de zinc rend la solution, après la réduction, incolore ou légèrement colorée en jaune ou en rouge. Les dérivés nitrés de la fluorescène ou des couleurs azoïques se laissent facilement reconnaître. Étant comburées en quantité suffisante (1/2 gramme environ), elles donnent lieu à la formation des serpents de Pharaon. Pour déterminer dans les couleurs jaunes claires le groupe NO^2, il est nécessaire de mêler la couleur avec du carbonate de soude.

La solution aqueuse traitée avec le réactif de tannin ne forme pas de précipité.—La solution aqueuse est réduite avec le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique ou avec le zinc en poudre et le gaz ammoniac.					
LA SOLUTION RÉDUITE SE DÉCOLORE.					La coloration se modifie. — Une nuance brun rouge se produit. Sur le papier à filtre, la solution ammoniacale se colore.
La coloration primitive réapparaît sur le papier à filtre. — La solution aqueuse est acidulée avec l'acide chlorhydrique et traitée avec l'éther.		La coloration primitive ne réapparaît plus. — La couleur est chauffée sur une plaque de platine.			
L'éther dissout la couleur et la solution aqueuse devient presque incolore.	L'éther ne se colore pas.	Il se produit une explosion sans dégagement de vapeurs colorées.	Combustion lente avec dégagement de vapeurs colorées. — On chauffe la couleur avec du coton non mordancé.		
			La couleur ne part pas sous l'action d'une solution chaude de savon.	La couleur part sous l'action d'une solution chaude de savon.	
VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Phtaléines.	Dérivés de la rosaniline.	Couleurs nitrées (nitrophénols).	Couleurs azoïques de benzidine.	Couleurs azoïques.	Alizarine S. Bleu d'alizarine S Céruléine.

TABLEAU III.

COULEURS SOLIDES OU PATEUSES INSOLUBLES A L'EAU.

La couleur est traitée avec l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes de soude caustique à 5 pour 100.						
SE DISSOLVENT.		NE SE DISSOLVENT PAS.				
On ajoute du zinc en poudre à la solution alcaline filtrée et on la jette sur un papier à filtre.		La solution est chauffée avec de l'alcool à 70 pour 100.				
La solution se colore de nouveau.	La coloration primitive réapparaît ou change de nuance.	SE DISSOLVENT.				NE SE DISSOUT PAS.
		La solution alcoolique ne fluoresce pas.		La solution alcoolique montre une fluorescence.		
		On ajoute de la soude caustique concentrée à 33 pour 100.				
		La coloration se modifie. La solution se colore en brun rouge.	La coloration ne se modifie pas.	La fluorescence disparaît.	La fluorescence ne disparaît pas.	
XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.
Céruléine pâteuse. Galléine. Gallocyanine. Galloflavine.	Canarine. Alizarine. Anthrapurpurine. Flavopurpurine. Nitroalizarine. Marron d'alizarine. Bleu d'alizarine. Chrysamine. Vert solide.	Induline. Nigrosine. Bleu de rosaniline. Bleu de diphénylamine.	Indophénol.	Rouge de Magdala.	Primerose. Cyanosine.	Indigo.

SUR L'ACIDE β-PHTALIQUE SULFOCONJUGUÉ

Par A. Rée (1).

Traduit et résumé par G. SERRACIN.

Bien que l'acide phtalique et plusieurs de ses dérivés, notamment les acides nitro- amido- et hydroxyphtaliques, aient été l'objet d'une étude approfondie, notre connaissance de la préparation et des propriétés des deux acides sulfo-phtaliques possibles, a, jusqu'à présent, été très limitée.

Indépendamment de l'intérêt se rattachant à ces deux derniers acides en eux-mêmes, il semblait probable qu'on pût les utiliser à la préparation des deux acides hydroxyphtaliques.

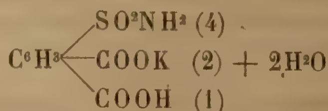
Il y a quelque vingt ans, Lœw (2) publiait un mémoire sur l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide phtalique, en tubes scellés, à 100-105°.

Il obtenait une faible quantité d'un acide, dont les propriétés étaient toutes différentes de celles qu'on pouvait attendre d'un acide phtalique sulfoconjugué.

Selon Lœw, une solution aqueuse de cet acide ou de ses sels était décomposée par l'ébullition avec mise en liberté de l'acide sulfurique.

Jacobsen (3) obtint un sel acide de l'acide β-sulfamine-phtalique par oxydation au moyen du permanganate de potassium de l'orthoxylène sulfonamine.

Ce même sel, auquel Jacobsen attribuait la formule :



$$C^6H^3 \begin{cases} SO^2NH^2 & (4) \\ COOK & (2) \\ COOH & (1) \end{cases} + 2H^2O$$

fut préparé par Remsen et Comstock (4) en oxydant la naphtaline-β-sulfonamine, tandis que dans les mêmes conditions, la naphtaline α-sulfonamine donnait des dérivés de l'acide α-sulfo-phtalique.

Muller et Laiblin (5) observèrent les premiers que l'acide β-sulfo-phtalique se forme par action de l'acide nitrique sur l'acide dinitro-α-sulfo-phtalique, dont le sel potassique est connu dans le commerce sous le nom de jaune naphtol S.

La formule, selon Lauterback (6) est : $C^{10}H^{11}(NO^2)2(OK)SO^3K$.

Ces chimistes, n'ayant pas donné suite à cette intéressante découverte, nous avons repris l'étude de cette réaction dans le but de préparer des quantités considérables d'acide sulfo-phtalique pur.

La seule difficulté qu'elle nous ait présentée est que le résidu laissé après l'oxydation par l'acide nitrique était toujours jaune. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène qu'en admettant la présence, dans le jaune naphtol S employé, de quelques traces de dinitro-α-naphtol (jaune de Martius).

Le jaune naphtol S se prépare par action de l'acide nitrique sur l'acide α-naphtol-trisulfonique, à une température de 50° centigrades maxima (7). Mais ce dernier contient toujours plus ou moins d'acide naphtol-disulfonique qui forme avec l'acide nitrique du dinitro-naphtol, lequel n'est attaqué que par l'acide nitrique concentré et bouillant.

(1) *Journal of the Chemical Society*, juillet 1886, p. 510.
(2) *Annalen*, t. 143, p. 259.
(3) *Ber.*, t. 14, p. 42.
(4) *Amer. Chem. J.*, t. 5, p. 106.
(5) *Ber.*, t. 18, p. 1126.
(6) *Recherches sur quelques dérivés de l'acide mono-sulfonique du dinitro-naphtol.* Genève, 1882.
(7) *Brevet allemand*, n. 10785.

Préparation de l'acide β-sulfo-phtalique au moyen du jaune naphtol S.

On chauffe le jaune naphtol S au bain-marie avec 3 fois son poids d'acide nitrique de densité 1.33 — 1.38.

Dès que la température a atteint 50° une violente réaction se manifeste. Elle continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer, jusqu'à ce que presque toute la matière colorante soit oxydée.

On évapore alors la solution à sec. Le résidu jaune constitué par le sel monopotassique de l'acide β-sulfo-phtalique et par du nitrate de potasse est dissous dans de l'eau chaude. A sa solution on ajoute la quantité de chlorure de baryum nécessaire pour former un sel simple de l'acide sulfo-phtalique. On sépare par filtration la petite quantité de sulfate de baryte qui a pu se former, puis on évapore la solution, et on l'abandonne jusqu'à ce qu'elle laisse séparer des cristaux.

On fait recristalliser plusieurs fois en présence d'un peu d'acide chlorhydrique le sel acide de baryum qui s'est séparé, de façon à l'obtenir finalement presque blanc.

Pour isoler l'acide libre, on traite le sel barytique par l'acide sulfurique, on filtre du sulfate de baryte et on évapore la liqueur filtrée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

En séchant ensuite au-dessous de 100° on obtient l'hydrate de l'acide β-sulfo-phtalique sous forme d'une masse cristalline grisâtre.

Si on ne veut que préparer l'acide β-hydroxyphtalique au moyen de l'acide β-sulfo-phtalique il n'est pas nécessaire de le purifier en le transformant en son sel de baryum; cependant, comme la présence de nitrate de potassium serait nuisible lors de la fusion avec la soude caustique il faut avoir soin de se défaire du potassium contenu dans le jaune naphtol S en chauffant celui-ci avec une forte quantité d'acide chlorhydrique; par refroidissement, l'acide dinitro-naphtol-sulfonique se sépare sous forme de fines aiguilles, que l'on oxyde par l'acide nitrique. On obtient ainsi l'acide sulfo-phtalique libre qu'il est facile de convertir en acide hydroxyphtalique, ainsi que nous le verrons dans un des chapitres suivants.

Le rendement en acide β-sulfo-phtalique est quantitatif. Pourtant la purification par le sel de baryum entraîne une légère perte.

Préparation de l'acide β-sulfo-phtalique au moyen de l'anhydride phtalique.

En répétant les expériences de Lœw, nous avons trouvé que l'acide qu'il obtenait était bien l'acide sulfo-phtalique, mais, contrairement à son assertion, nous n'avons pas remarqué que son sel barytique fût décomposé par l'eau bouillante.

La fusion avec la soude caustique nous démontra que le produit principal formé par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'anhydride phtalique était bien l'acide β-sulfo-phtalique.

Le mémoire de Lœw sur ce sujet est très incomplet : il y annonce un rendement inférieur à 10 pour 100 de l'acide phtalique mis en œuvre, aussi nous sommes-nous efforcé tout d'abord de l'augmenter.

Nous fîmes, en premier lieu, l'expérience en tubes scellés, et nous constatâmes que l'anhydride phtalique se convertit facilement en ses dérivés sulfoconjugués lorsqu'on le chauffe progressivement jusqu'à 170-180°, avec de l'acide sulfurique fumant, contenant une forte proportion d'anhydride.

Il était pourtant tout à fait inutile de chauffer sous pression et le procédé devenait très simple en opérant de la façon suivante :

100 grammes d'anhydride phtalique sont dissous dans 150 grammes d'acide sulfurique contenant 20-25 pou 100 de SO^3, puis chauffés à 200-210°, pendant qu'un courant continu de vapeur d'anhydride sulfurique passe dans la solution.

Au bout de six heures environ la réaction peut être considérée comme terminée, car en dissolvant une petite quantité du mélange dans l'eau et en extrayant à l'éther on ne retire pas trace d'acide phtalique.

On verse alors le mélange refroidi dans l'eau, et on précipite l'acide sulfurique par la baryte ou le carbonate de baryte. La liqueur filtrée est traitée par 5 à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentrée et additionnée d'une solution chaude saturée d'hydrate de baryte et évaporée jusqu'à commencement de cristallisation.

Par refroidissement, le sel monobarytique de l'acide β-sulfo-phtalique se sépare, on le purifie par recristallisation dans l'eau bouillante, et on obtient ainsi de superbes cristaux blancs, complètement purs, libres de tout acide α-sulfo-phtalique, produit secondaire qui reste dans les eaux mères.

Pour isoler l'acide β-sulfo-phtalique on traite la solution aqueuse de son sel de baryum comme nous venons de le voir lors de la préparation de cet acide avec le jaune naphtol S.

On arrive ainsi à 80 pour 100 du rendement théorique; en d'autres termes, 100 grammes d'anhydride phtalique ont fourni 150 grammes d'acide β-sulfo-phtalique hydraté.

Avant de passer à la description de ce composé, nous dirons quelques mots de l'acide α-sulfo-phtalique qui prend également naissance au cours de cette opération.

La quantité qui s'en produit étant très faible avait d'abord échappé à notre attention, d'autant plus que nos premières expériences n'étaient réalisées que sur très peu de matières à la fois.

La présence d'un autre acide à côté de l'acide β-sulfo-phtalique nous apparut, lorsque, en fondant avec la soude caustique cet acide non purifié par transformation en sel de baryum, nous remarquâmes que le produit de la fusion avait une teinte gris bleuâtre, que l'on n'observait pas en fondant l'acide β-sulfo-phtalique purifié. Après avoir isolé l'acide β-hydroxyphtalique, le produit principal, nous avons réussi à obtenir des traces d'un acide fusible à 155°, donnant avec le chlorure ferrique une coloration violet bleuâtre intense.

Ce point de fusion et cette coloration semblaient indiquer que nous nous trouvions en présence de l'acide salicylique, mais ils ne nous suffisaient pas encore pour affirmer que c'était bien à cet acide que nous avions à faire. La quantité que nous en avions entre les mains était trop minime pour nous permettre d'entreprendre d'autres recherches à ce sujet. Nous n'avons malheureusement jamais pu, depuis, obtenir de nouveau un acide présentant les propriétés de l'acide salicylique. Toutefois, il est possible que cet acide se forme au moyen de l'acide α-hydroxyphtalique dans certaines circonstances favorables; voici, en tous cas comment nous avons recueilli et isolé l'acide α-sulfo-phtalique.

On précipita, par un léger excès d'acide sulfurique, le baryum des liqueurs mères du β-sulfo-phtalate basique. La liqueur filtrée fut évaporée à sec. Après quelques instants de refroidissement on vit se séparer des nodules consistant en petites aiguilles microscopiques (propriété qui n'a jamais été observée dans le cas de l'acide β-sulfo-phtalique, mais caractéristique d'un certain nombre d'acides sulfoconjugués moins solubles dans l'acide très étendu que dans l'eau pure).

Remsen, Comstock et Stolkes (1), qui ont étudié l'acide sulfo-phtalique, paraissent avoir également remarqué cette propriété.

Le sel normal de baryum soumis à l'analyse fournit des nombres concordant avec la formule : $[C^6H^3(COO)^2SO^3]^2Ba$.

Il est partiellement soluble dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles soyeuses prenant au microscope l'apparence de petites ardoises transparentes.

La meilleure preuve que l'acide ci-dessus est bien l'acide α-sulfo-phtalique est cependant déduite de ce fait que la fusion avec la soude caustique le convertit en l'acide α-hydroxyphtalique de Miller. Pour l'obtenir, on élimine par l'acide sulfurique le baryum des liqueurs mères du β-sulfo-phtalate de baryte, puis on neutralise à la soude, on évapore et on fond les sels de soude ainsi formés avec de la soude caustique à 200-210°. Le produit de la fusion est ensuite repris par l'eau, saturé par un excès d'acide chlorhydrique et la solution concentrée est extraite par l'éther.

---

(1) *Amer. Chem. J.*, t. 5, p. 106-111, et t. 6, p. 260-262.

Le résidu, après évaporation de l'éther, consiste en en un mélange des acides α- et β-sulfo-phtaliques et métahydroxybenzoïque. On élimine les deux premiers par cristallisation du produit dans très peu d'eau; étant moins solubles que l'acide α-hydroxyphtalique, ils cristallisent les premiers. La liqueur mère est évaporée, et le résidu dissous dans une très petite quantité d'éther. En ajoutant alors à cette solution éthérée de la benzine, par petites fractions, on précipite en premier l'acide β-hydroxyphtalique et la solution ne renferme plus que l'acide α-hydroxyphtalique. Après avoir distillé l'éther et la benzine, et fait cristalliser le résidu dans l'eau en présence de noir animal, on obtient des prismes durs et courts donnant toutes les réactions décrites par Miller (1) comme caractéristiques de l'acide α-hydroxyphtalique.

Son point de fusion est à 195°, l'analyse assigne la formule suivante à son sel d'argent : $C^6H^3(OH)(COOAg)^2$.

L'acide libre est coloré en rouge vif par l'oxyde de fer et est soluble dans l'eau froide.

L'hydrate de l'acide β-sulfo-phtalique $C^6H^3(SO^3H)(COOH)^2 + H^2O$, se présente sous la forme de longues aiguilles épineuses groupées en rosette, lorsqu'on les prépare dans une atmosphère chaude à 95°.

L'analyse de ce corps desséché jusqu'à poids constant a fourni des nombres concordant avec la formule ci-dessus.

Cet hydrate est très hygroscopique. Il est modérément soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse acidifiée par un acide minéral ne cristallise plus lorsqu'on la concentre.

Il fond à 138-140°; l'hydrate obtenu avec le jaune naphtol S fond un peu au-dessus de 100° en perdant son eau, si on chauffe lentement; ceci est probablement dû à une légère impureté. En chauffant à 140°, on dégage une molécule d'eau, correspondant avec celle de l'hydrate; l'acide β-sulfo-phtalique formé a l'aspect d'un sirop épais, il répond bien à la formule : $C^6H^3(SO^3H)(COOH)^2$.

L'anhydride se produit sous l'influence d'une température de 180° prolongée.

C'est une masse brune très hygroscopique. Cette coloration brune est le seul signe de décomposition qu'elle présente, car sa solution aqueuse ne contient pas d'acide sulfurique libre et est facilement décolorée par le noir animal.

Nous avons préféré nous servir de l'acide sulfo-phtalique préparé au moyen de l'acide phtalique pour nos recherches sur la préparation de l'acide hydroxyphtalique.

Nous avons aussi constaté que l'hydrate est la matière première la plus commode, car il est moins hygroscopique que l'acide ou son anhydride, et s'obtient bien plus facilement.

Le sel de baryum normal $[C^6H^3(SO^3)(COO^2)]^2Ba^3$ se forme par addition d'hydrate de baryte à une solution de l'acide jusqu'à neutralisation ou par ébullition de cette dernière avec du carbonate de baryte. Selon Lœw, ce serait un sel acide qui prendrait naissance dans ce dernier cas.

Il cristallise en fines aiguilles soyeuses ou en petites ardoises brillantes ayant, au microscope, l'apparence de prismes pointus. Ce sel contient une quantité variable d'eau de cristallisation selon la température à laquelle il se dépose. Une partie de cette eau s'évapore lorsqu'on essaye d'obtenir le sel à l'air sec; elle disparaît complètement à 250°.

Sa formule est alors $[C^6H^3(SO^3)(COO)^2]^2Ba^3$.

Le sel normal une fois isolé est soluble dans l'eau froide ou chaude, insoluble dans l'alcool.

Le *sel dibarytique* $C^6H^3(SO^3Ba)(COOBa)(COOH) + 2\,aq$, peut s'obtenir pur en dissolvant le sel normal dans de l'eau contenant la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour former le composé dibarytique, en évaporant, et en faisant recristalliser dans l'eau bouillante. Par refroidissement, de longues aiguilles se séparent.

---

(1) *Annalen*, t. 208, p. 247.

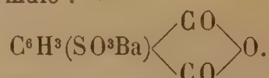
Le sel *monobarytique* se forme en dissolvant le sel dibarytique ou le sel neutre dans un léger excès d'acide chlorhydrique; il cristallise d'une façon caractéristique en petits prismes pointus groupés en étoiles. Ce même sel se forme encore par évaporation de solutions de chlorure de baryum et de l'acide; pourtant en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, c'est le chlorure qui cristallise et ncn pas le sulfo-phtalate de baryum.

Le monosel est plus soluble dans l'eau que le disel, surtout dans l'eau chaude. Ainsi, 14 gr. 76 d'eau bouillante saturée de ce sel en contenaient 7 gr. 35 et 33 gr. 6 d'eau à 15° en contenaient 1.6, tandis qu'une partie du sel séché à l'air sec ne se dissout que dans deux parties environ d'eau bouillante et 21 parties d'eau à 15°.

Les nombres fournis par l'analyse du sel monobarytique concordent bien avec ceux exigés par la formule : $C^6H^3(SO^3Ba)(COOH)^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$.

Comme on le voit d'après cette formule, il est possible de convertir ce corps en un composé qui sera tout à fois sel et anhydride. Cette transformation s'accomplit facilement en le chauffant à 250° centigrades.

Le nouveau composé a la formule :



C'est une poudre blanche que l'eau bouillante transforme facilement en monosel primitif.

Le *sel normal de potassium* est très soluble dans l'eau. On peut l'obtenir en ajoutant de l'alcool à une solution d'acide sulfo-phtalique neutralisée par le carbonate de potasse. L'huile déposée tout d'abord se solidifie au bout de quelques heures.

Le *sel monopotassique* $C^6H^3(SO^3K)(COOH)^2 + 2H^2O$ se sépare en longues aiguilles brillantes, lorsqu'on évapore des solutions d'acide sulfo-phtalique et de chlorure de potassium. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel normal de sodium* est très soluble, et cristallise en aiguilles microscopiques.

Le *sel normal de calcium* formé par addition de chlorure de calcium à une solution de l'acide sulfo-phtalique neutralisée par l'ammoniaque est une poudre amorphe soluble dans l'eau.

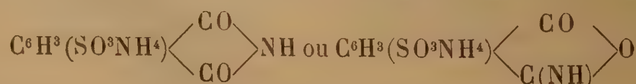
Le *sel normal de plomb* est aussi une poudre amorphe, insoluble dans l'eau. Il se forme en mélangeant une solution d'acétate de plamb et une solution de l'acide. L'eau chaude contenant de l'acide acétique le dissout. Il se sépare par refroidissement.

Le *sel diammonical* $C^6H^3(SO^3NH^4)(COONH^4)COOH + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Lorsque l'on évapore une solution aqueuse d'acide β-sulfo-phtalique neutralisée ou alcalinisée par de l'ammoniaque, on s'aperçoit que cette solution est devenue acide au bout d'un certain temps. Pour obtenir le sel pur, nous neutralisons par l'ammoniaque les deux tiers d'une solution d'acide β-sulfo-phtalique, puis nous ajoutons ensuite le troisième tiers et nous évaporons au bain-marie.

Après dessication à 100°, la masse est pulvérisée et bouillie avec 20 fois son poids d'alcool, auquel on ajoute peu à peu de l'eau jusqu'à ce que la poudre soit dissoute. La solution réfroidie laisse se séparer de fines aiguilles auxquelles l'analyse assigne la formule que nous avons rapportée ci-dessus.

Il était à présumer qu'en chauffant ce sel au-dessus de 100° on devait former l'*imide* de l'acide β-sulfo-phtalique. Or à 150° le poids de ce sel n'avait pas varié; mais entre 165-190° nous observâmes une perte de poids correspondant à 2 molécules d'eau. Il restait alors à décider si la substance ainsi formée était bien le sel ammoniacal d'un dérivé imide



ou si on devait la considérer comme une *diamide* de formule

Or, comme elle présente une réaction neutre, il n'est pas possible qu'elle soit ce dernier corps, et par conséquent il faut la considérer comme une *sulfo-phtalimide d'ammoniac*.

On la purifie par cristallisation dans l'alcool de la même manière que le sulfo-phtalate d'ammoniaque et en la décolorant par le noir animal.

L'analyse lui assigne exactement la formule $C^6H^3(SO^3NH^4)(CO)^2NH$.

La solution aqueuse est décomposée peu à peu à l'ébullition. Chauffée en tube courbé fermé à un bout, elle fond vers 300°, en laissant dégager de l'acide sulfureux et en se carbonisant en grande partie; de petites feuilles ardoisées se rassemblent en même temps dans la partie la plus froide du tube. Leur point de fusion, 220°, et plusieurs autres propriétés nous ont démontré que c'était la *phtalimide*.

Pour obtenir la sulfo-phtalimide, il paraissait nécessaire de préparer le sel de plomb.

Mais, en évaporant des solutions aqueuses de sulfo-phtalimide d'ammoniaque et d'acétate de plomb au bain-marie, il se dépose du sulfo-phtalate de plomb. Or, pour empêcher la décomposition on mélangea des solutions très étendues (1 à 5) des produits ci-dessus, et on les évapora lentement sur l'acide sulfurique. On obtint ainsi des prismes très beaux et très brillants, solubles dans l'eau froide, modérément solubles dans l'eau chaude.

Malheureusement, ce produit, très intéressant en apparence, n'était pas un sel de la sulfo-phtalamide. Il perdit 10.13 pour 100 d'eau à 100° et le sel desséché à cette température contenait 42.21 et 42.04 pour 100 de plomb.

Le professeur Soret a bien voulu mesurer les cristaux de β-sulfo-phtalamide d'ammoniaque et voici le rapport qu'il en a fait :

« Petits cristaux blancs, bien formés en apparence. Les angles toutefois diffèrent considérablement dans différents spécimens. La moyenne de plusieurs déterminations est la suivante.

Prismes monosymétriques.

$$Z\,X = 92°,58.$$

$$a : b : c = 0.70766 : 1 : 0.51903.$$

« Faces observées : (110) prédominantes et bien développées; (100) non unies; (001) plus petite, mais constante; (111) variées; (001) très petite et rare. Les cristaux sont allongés dans le sens de l'axe Z.

Angles du normal.

(110) : (110)	trouvé	70°20′	calculé	
(011) : (011)	—	54°49′	—	
(110) : (011)	—	72°23′	—	
(100) : (011)	—	86°58′	—	87°24′
(100) : (111)	—	54°58′	—	54° 5′
(111) : (111)	—	43°59′	—	44°24′
(110) : (111)	—	46°56′	—	46°39′

« Les axes optiques sont dans la section principale; à travers (100) seulement on peut voir une partie de l'hyperbole et celle-ci montre un axe considérablement incliné vers Z (négatif). »

On a préparé *deux chlorures* de l'acide β-sulfo-phtalique, un tri- et un monochlorure.

Le *trichlorure* $C^6H^3(SO^2Cl)(COCl)^2$ s'obtient le plus facilement en chauffant l'hydrate β-sulfo-phtalique (1 mol.) avec du pentachlorure de phosphore (4 mol.) en tube scellé, à 150°.

Le trichlorure reste dans la cornue, à l'état d'huile épaisse, après que l'on a distillé l'oxychlorure. Traité par l'eau froide, il est peu à peu converti en monochlorure.

Lorsqu'on essaye de le distiller, il se décompose partiellement en se carbonisant. Il

se dégage de l'acide sulfureux, et il distille une huile épaisse jaune; celle-ci n'est pas le trichlorure de l'acide sulfo-phtalique, car chauffée avec de la soude caustique, et traitée ensuite par l'éther, on peut en extraire une substance qui, distillée et plusieurs fois cristallisée, se montre sous la forme de brillants cristaux blancs fusibles à 96°. Après les avoir dissous dans l'eau, évaporés et desséchés, leur point de fusion monta à 148°. Ces deux points de fusion représentant ceux d'un anhydride chloro-phtalique et de l'acide correspondant, nous avions donc raison de supposer que c'était un chlorure de ce dernier acide qui avait pris naissance en distillant le trichlorure sulfo-phtalique.

La réaction a bien lieu d'après l'équation :

$$C^6H^3(SO^2Cl)(COCl)^2 = C^6H^3Cl(COCl)^2 + SO^3.$$

Le *monochlorure* $C^6H^3(SO^2Cl)(COOH)^2$ se prépare en chauffant l'hydrate sulfo-phtalique (1 mol.) avec du pentachlorure de phosphore (3 mol.).

On distille l'oxychlorure, puis on mélange le résidu avec de l'éther et de l'eau. On sépare la couche éthérée et après l'avoir bien desséchée sur du chlorure de calcium on l'évapore. Il se dépose une poudre blanche et neigeuse ayant au microscope l'apparence de blocs d'aiguilles groupées concentriquement.

Ce chlorure est facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'essence minérale.

L'eau paraît n'avoir aucune action sur ce composé.

L'*amide β-sulfo-phtalique* $C^6H^3(SO^2NH^2)(COOH)^2$ se forme, lorsqu'on traite le monochlorure par un excès d'ammoniaque et qu'on évapore la solution au bain-marie.

On décompose le sel ammoniacal par une seconde évaporation en présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique, puis on traite par l'éther le résidu, une légère poudre blanche, constituée par du chlorure d'ammonium et par la nouvelle amide. L'éther dissout seulement cette dernière, qui reste à l'état de pureté parfaite après évaporation du dissolvant.

Cette amide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique; insoluble dans le chloroforme, la benzine et l'essence de pétrole.

En évaporant la solution aqueuse on a obtenu de petits cristaux transparents. Elle fond vers 192-202° en se décomposant.

Sur quelques composés obtenus au moyen de l'acide β-phtalique sulfoconjugué.

Par C. Graebe et A. Rée.

I. — *L'acide β-hydroxyphtalique.*

En faisant agir l'acide nitrique sur l'acide phtalique, Miller (1) a, le premier, obtenu deux acides nitro-phtaliques. L'un d'eux fut converti par Baeyer (2) en acide β-hydroxyphtalique, au moyen du dérivé diazoïque; Miller (3) prépare bientôt après avec le second l'acide α-hydroxyphtalique. Mais il est très difficile de séparer ces deux acides nitro-phtaliques et de les convertir en acides hydroxyphtaliques.

Nous avons déjà mentionné dans la première partie de ce mémoire que lorsque l'on prépare l'acide β-sulfo-phtalique dans le but de le convertir en acide hydroxyphtalique, il est avantageux d'oxyder l'acide dinitro-naphtol-sulfonique et non son sel de potassium, le jaune naphtol S.

Lorsque tout l'acide nitrique est éliminé, le résidu jaune est neutralisé avec du carbonate de soude, et le sel de soude formé fondu avec deux fois et demie son poids de

---

(1) *Annalen*, t. 208, p. 224.
(2) *Ber.*, t. 10, p. 1079.
(3) *Annalen*, t. 208, p. 247.

soude caustique. Le rendement en acide hydroxyphtalique est presque théorique lorsque l'on emploie les précautions suivantes :

Une quantité maxima de 15 grammes d'acide sulfo-phtalique est maintenue en fusion pendant deux heures et demie. On agite constamment la masse en la maintenant dans un état tel que cette agitation se fasse sans difficulté. On y arrive en ajoutant un peu d'eau de temps à autre.

Le vase où s'exécute la fusion est chauffé au bain d'huile à la température de 175-180°. Le thermomètre doit être placé dans la masse fondue et non dans le bain d'huile.

Après avoir dissous cette masse dans l'eau et l'avoir acidulée par un excès d'acide chlorhydrique, on extrait l'acide β-hydroxyphtalique par l'éther. On traite la solution éthérée par un peu de noir animal, on la filtre et on l'évapore. On obtient ainsi 8.3 à 8.5 grammes d'acide β-hydroxyphtalique presque pur. On le purifie complètement par recristallisation dans un peu d'eau bouillante. On en sépare des traces d'acide méta-hydroxybenzoïque en le chauffant dans un courant d'acide carbonique à la température de 200 210°. Cet acide sublime ainsi l'acide β-hydroxyphtalique.

L'acide pur possède les propriétés caractéristiques décrites par Baeyer. Il fond à 185°, celui de l'anhydride à 165°. Ce même chimiste nous a appris que cet acide ne subit aucune altération lorsqu'on le chauffe à 180° avec de l'acide sulfurique étendu. Or, fondu avec de l'hydrate de sodium à des températures inférieures à 200° il est partiellement converti en acide métahydroxybenzoïque et, en raison de son analogie avec l'acide β-amido-phtalique, il semblait peu probable que l'acide β-hydroxyphtalique dût être aussi stable lorsqu'on le chauffait à 180° avec des acides étendus. Nos expériences ont confirmé nos prévisions.

En effet, 1 gramme d'acide hydroxylique fut chauffé à 180° pendant six heures avec 20 grammes d'acide chlorhydrique (1 partie d'acide pour 1 partie d'eau). Lorsque le tube fut ouvert, on constata que la masse cristalline qui se sépara de la solution acide était de l'acide metahydroxybenzoïque pur, fusible à 200°, doué d'un goût sucré, et ne donnant lieu à aucune coloration sous l'influence du chlorure de fer. Pour être absolument certain que nous avions bien affaire à l'acide métahydroxybenzoïque, nous en préparâmes l'éther éthylique, et nous avons constaté que celui-ci formait au sein de l'eau des cristaux fusibles à 120°.

Cette décomposition de l'acide β-hydroxyphtalique avec formation d'acide métahydroxybenzoïque s'accorde avec les observations faites au sujet de plusieurs autres produits de substitution de l'acide phtalique. Il paraît toujours avoir tendance à former un acide stable, l'acide métahydroxybenzoïque, plutôt que l'acide salicylique ou l'acide parahydroxybenzoïque.

On peut encore obtenir l'acide β-hydroxyphtalique au moyen des acides sulfoconjugués.

Voici la façon d'opérer :

Après avoir éliminé l'excès d'acide sulfurique par la chaux ou la baryte, on convertit les acides α- et β- phtaliques sulfoconjugués en leurs sels de soude et on les fond avec de la soude caustique comme nous l'avons déjà indiqué.

La proportion d'acide α-sulfo-phtalique dans le mélange des acides sulfoconjugués n'est que très faible. L'acide α est en majeure partie converti vers 200° en acide α-hydroxy-phtalique, qui est plus soluble que l'acide β.

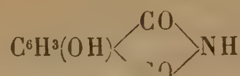
Il n'y a par conséquent aucune difficulté à obtenir ce dernier pur et exempt d'acide α-hydroxyphtalique ; la réaction suivante avec l'oxyde de fer sert à contrôler cette pureté.

Tandis que des solutions concentrées d'acide β-hydroxyphtalique ne donnent qu'une faible coloration rouge jaunâtre avec ce réactif, les moindres traces d'acide α sont immédiatement reconnues à la coloration violet rougeâtre intense qu'elles produisent.

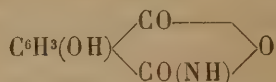
β-*Hydroxyphtalate de méthyle* $C^6H^3(OH)(COOCH^3)^2$. — Cet éther se prépare de la façon usuelle, en saturant la solution alcoolique de l'acide par l'acide chlorhydrique ou en traitant son sel d'argent par l'iodure de méthyle.

Il cristallise dans l'eau et fond à 102°. Il est soluble dans les dissolvants ordinaires.

La β-*hydroxyphtalimide*



ou



On fit passer du gaz ammoniac sec dans de l'anhydride β-hydroxyphtalique en fusion. Ce dernier contenait un peu d'acide métahydroxybenzoïque. — La partie la plus froide du récipient se trouva bientôt couverte d'aiguilles brillantes, et il distilla vers la fin de l'opération une huile épaisse jaune. — Il est bon d'arrêter le courant d'ammoniaque lorsque cette huile apparaît.

La masse cristalline fut dissoute dans l'eau bouillante; la solution filtrée pour éliminer les parties carbonisées ainsi qu'une substance inconnue soluble dans les alcalis avec une couleur rouge jaunâtre, dont nous n'avons pas poussé plus loin l'examen.

La solution en refroidissant dépose de petits cristaux ou des aiguilles blanc jaune fusibles à 288-290°. — On les sublima, mais la partie sublimée était restée jaune, et nous ne pûmes, malgré une série de cristallisations et de sublimations, les obtenir incolores.

La β-hydroxyphtalimide est soluble dans l'alcool froid et l'éther, insoluble dans le chloroforme, la benzine, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone. L'acide acétique chaud la dissout immédiatement. — Ce corps ressemble donc beaucoup à la phtalimide.

Nous avons publié antérieurement (*Ber.*, t. 17, p. 2599) un mode de transformation de la phtalimide en phtalide, aussi nous sommes-nous occupés de rechercher si cette méthode pourrait être employée avec le même succès pour la préparation de la β-hydroxyphtalide au moyen de la β-hydroxyphtalimide.

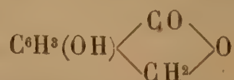
5 grammes de ce dernier corps et 10 grammes d'eau ont été chauffés au bain-marie avec 10 grammes d'étain pailleté et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ajouté peu à peu jusqu'à dissolution parfaite de l'étain.

On plongea ensuite des morceaux de zinc dans cette solution pour précipiter tout l'étain, en ajoutant, si cela est nécessaire, de l'acide chlorhydrique pour maintenir toute l'hydroxyphtalimide en solution.

Le dérivé nitrosé de cette dernière fut alors préparé en ajoutant graduellement du nitrite de soude jusqu'à ce qu'il se sépare sous forme d'une poudre jaune cristalline fusible à 170°. — Elle donne parfaitement la réaction de Liebermann, et n'est que partiellement soluble dans l'eau, mais totalement dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther.

β-*Hydroxyphtalide* se prépare au moyen de la nitroso-β-hydroxyphtalidine qu'on décompose par ébullition de sa solution alcaline, jusqu'à cessation complète de dégagement d'azote.

On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique, et la plus grande partie de la β-hydroxyphtalide se sépare. On la recristallise dans l'alcool chaud en présence de noir animal, et on obtient alors des prismes pointus groupés en rosettes. L'analyse leur assigne la formule :



La β-hydroxyphtalide se sublime en aiguilles brillantes et se sépare sous cette forme des solutions aqueuses bouillantes. Ni le chlorure de fer, ni les solutions alcooliques de

potasse caustique ne la colore. — Elle fond vers 222°, mais commence à s'amollir à 210°.

La β-hydroxyphtalide est partiellement soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, l'acide acétique. Elle est à peu près insoluble dans le sulfure de carbone et la benzine, entièrement insoluble dans le pétrole rectifié.

Nous avons essayé l'action de l'acide nitrique sur l'acide β-hydroxyphtalique, et nous pouvons déjà affirmer qu'on obtient, en le chauffant doucement avec son poids d'acide nitrique, un dérivé nitré parfaitement soluble dans l'eau et dans l'éther, cristallisant dans ces dissolvants en rhomboèdres plats à peu près rectangulaires. On le convertit facilement en dérivé amidé.

II. — *Acide β-chloro-phtalique.*

Jusqu'à ces temps derniers, nos connaissances sur les deux acides monochloro-phtaliques étaient très limitées. Auersbach (1) en avait obtenu un, en faisant passer un courant de chlore dans une solution froide d'acide phtalique en présence d'un excès d'alcali. Dernièrement, Solari a préparé ce même acide en oxydant par l'acide nitrique la dichloro-naphtaline qui se forme elle-même lorsque l'on chauffe le tétrachlorure de naphtaline.

Guareschi (2) obtint encore cet acide au moyen d'une dichloro-naphtaline différente.

L'autre acide chloro-phtalique est du à Alèn (3); ce chimiste l'a préparé en oxydant la ε-dichloro-naphtaline. Claus et Dehne (4) sont aussi de leur côté arrivés au même résultat.

Krüger (5) est le premier qui ait établi la véritable constitution de ces acides; il les obtenait au moyen d'acides chlor-orthotoluiques de compositions connues. (Krüger cependant indique 130-134° comme point de fusion de l'acide β-chloro-phtalique, tandis qu'il est réellement situé à 148°.) Ignorant cette publication de Krüger, Claus et Müller (6) revendiquèrent l'honneur d'avoir établi la constitution des deux acides chloro-phtaliques.

L'un de nous, ignorant également les recherches de Krüger, envoya au *Berichte* (7) une courte note dans laquelle il démontrait que l'expérience de Claus et Müller était incomplète, et que la possibilité d'obtenir un acide chloro-phtalique fusible à 148° (son anhydride fondant à 96°) au moyen de l'acide β-sulfo-phtalique et du pentachlorure de phosphore devait être considérée comme la preuve évidente et concluante que l'acide chloro-phtalique mentionné en dernier lieu était un β-dérivé.

En décrivant ci-dessus le trichlorure de l'acide β-sulfo-phtalique, nous avons mentionné qu'on le convertissait par distillation en chlorure β-chloro-phtalique. Mais ce procédé ayant le désavantage de carboniser une grande quantité de produit, nous avons porté notre attention sur une autre méthode publiée par Klammer et Carius dans leurs recherches sur l'acide méthyl-sulfo-benzoïque : elle consiste à déplacer le groupe SO^3H par le chlore sous l'influence du pentachlorure de phosphore à haute température.

En chauffant l'hydrate de l'acide β-sulfo-phtalique (1 mol.) avec du pentachlorure de phosphore (5 mol.) à 220°, il est complètement transformé en chlorure chloro-phtalique. De l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sont les seuls produits secondaires formés, à moins qu'ayant employé un excès de pentachlorure il se produise aussi du chlorure de soufre.

(1) *Jahres-Berichte über die Fortschritte d. Chemie*, 1880, p. 862.
(2) *Ber.*, t. 19, p. 134.
(3) *Bull. Soc. Chem.*, t. 36. p. 434.
(4) *Ber.*, t. 15, p. 321.
(5) *Ibid.*, t. 18, p. 1759.
(6) *Ibid.*, t. 18, p. 3073.
(7) *Ibid.*, t. 18, 3359.

Le chorure chloro-phtalique bout à 275-276°. Il est difficile à saponifier.

Pour préparer de grandes quantités d'acide chloro-phtalique, on convertit l'hydrate de l'acide β-sulfo-phtalique en monochlorure en le chauffant avec du pentachlorure de phosphore (3 mol.), puis en chauffant avec 2 molécules de plus le produit devenu liquide, à 220°, en tubes scellés.

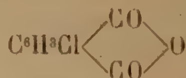
Il n'y avait pas de pression dans les tubes. L'oxychlorure de phosphore et le chlorure de thionyle furent distillés, et le résidu traité par de la potasse caustique concentrée. La solution ainsi obtenue est acidulée par HCl et agitée avec de l'éther; l'acide chloro-phtalique restant après évaporation de ce dissolvant est assez pur pour la plupart des expériences. Le rendement est quantitatif.

Pour le purifier plus complètement on le distille, et on dissout l'anhydride dans l'eau chaude. Il fond alors à 148°. Cet acide est beaucoup moins soluble dans l'eau acidulée par des acides minéraux que dans l'eau pure. Il est partiellement soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, insoluble dans le pétrole rectifié.

On obtient l'anhydride par distillation de l'acide chloro-phtalique. Il se solidifie dans le récipient à l'état de masse cristalline composée d'aiguilles brillantes.

Il fond à 96-97° après plusieurs cristallisations dans l'éther. Il bout à 120°5 plus haut que l'anhydride phtalique, c'est-à-dire à 294°5 (thermomètre entouré de vapeur, pression 720.

L'analyse lui assigne la formule :



Il est soluble dans les dissolvants usuels, insoluble dans le pétrole réctifié à froid, soluble à l'ébullition.

Le professeur Soret a mesuré les cristaux obtenus après plusieurs cristallisations dans l'éther.

Voici son compte rendu :

« Ces cristaux sont petits et très variés; les diverses déterminations ne concordent pas tout à fait l'une avec l'autre à cause de l'extrême petitesse de quelques-unes des faces, ou bien parce que les faces opposées ne sont pas exactement parallèles. Ils cristallisent en prismes appartenant au système anorthique.

$$ZX = 190°\ 11' \qquad X\dot{Y} = 115°\ 6' \qquad YZ = 108°\ 40'$$

$$a : b : c = 0°86625 : 1 : 1.15725$$

Les cristaux sont allongés dans la direction de X et aplatis dans la direction de Y.

Faces examinées : (001) très développées; (100) bien développées et uniformes; (010) $(1\bar{1}0)$ petites et variées; $(0\bar{1}1)$ (011) plus régulières; $(\bar{0}13)$ petites et régulières; $(\bar{2}11)$ $(21\bar{3})$ très petites.

Angles du normal.

(001) : (100) calculé	....	trouvé	57°13
(100) : (010) —	....	—	53°43
(001) : (010) —	....	—	57°30
$(1\bar{1}0)$: (100) —	....	—	54°55
$(00\bar{1})$: $(00\bar{1})$ —	....	—	70°57
(001) : (001) —	....	31°41	31°37
(010) : $(01\bar{3})$ —	....	99°4	99°39

On peut observer un axe optique à travers (001).

β-*chloro-phtalate-méthylique*. — On a réussi à préparer cet éther de trois façons différentes :

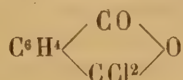
1° En faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution d'anhydride chloro-phtalique dans l'alcool méthylique.

2° Par action de l'iodure de méthyle sur son sel d'argent.

3° Par action de l'alcool méthylique sur son chlorure.

Dans les trois cas, on a obtenu de belles aiguilles fusibles à 37° et solubles dans les dissolvants généralement employés.

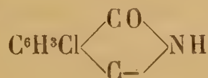
Le but que nous cherchions à atteindre en préparant cet éther par trois méthodes différentes était de trouver une analogie entre l'acide chloro-phtalique et l'acide tétra-chloro-phtalique, ce dernier donnant lieu, comme on sait, à divers éthers selon les méthodes employées pour la préparation (1). — On pouvait prévoir cette éventualité si, comme nous l'avons déjà démontré, le chlorure de phtalyle est bien ainsi constitué :



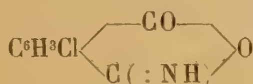
Nous ne pouvons comprendre pourquoi nous n'avons pas obtenu des corps différents selon les méthodes employées pour les préparer. Peut-être pourrions-nous nous aventurer à expliquer ce résultat inattendu en admettant que les éthers non symétriques obtenus avec le chlorure sont instables, tandis que dans certaines conditions de la préparation, ils sont convertis en éthers doués d'une constitution symétrique.

Le β-*chloro-phtalate* d'éthyle a été obtenu avec l'anhydride. — Il cristallise après avoir été exposé à une basse température (— 20°). Il bout alors entre 300-305°.

La β-*chloro-phtalimide*



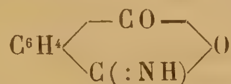
ou



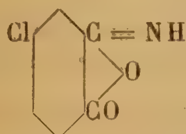
se prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'anhydride chloro-phtalique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. On reprend la masse cristalline par l'eau chaude; par refroidissement il se sépare des petites paillettes fusibles à 210-211°.

La β-chloro-phtalimide ressemble beaucoup à la phtalimide. Elle se sublime facilement. Les acides la précipitent de sa solution alcaline. Elle est pourtant plus soluble dans l'eau bouillante que la phtalimide, mais peu ou point soluble dans les autres dissolvants.

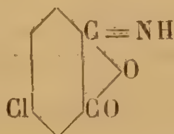
En supposant la phtalimide représentée par la formule :



il ne paraît pas invraisemblable que deux β-chloro-phtalimides puissent prendre naissance par action de l'ammoniaque sur l'anhydride β-chloro-phtalique. Elles seraient représentées par les formules :



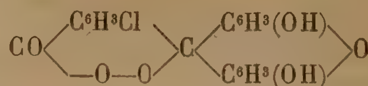
et



Le produit obtenu paraîtrait pourtant parfaitement homogène, car son point de fusion 210-211° n'a pas varié malgré de nombreuses cristallisations.

(1) *Ber.*, t. 16, p. 860.

β-*Chloro-fluorescéine :*



On a chauffé un gramme d'anhydride chloro-phtalique avec 1 gr. 2 de résorcine à 200° jnsqu'à ce que la masse fût complètement solidifiée.

On la fit ensuite bouillir avec de l'eau et on fit dissoudre le résidu dans de la soude caustique; on précipita dans cette dissolution la β-chloro-fluorescéine par addition d'acide chlorhydrique.

La β-chloro-fluorescéine est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther lorsqu'elle vient d'être précipitée. Une fois séchée, elle affecte la forme cristalline et devient insoluble dans ces deux dissolvants. Elle se dissout aisément dans l'acide acétique, à peine dans le chloroforme et dans la benzine.

Elle se dissout dans les alcalis ou les carbonates alcalins avec une coloration rouge sombre, et ses solutions diluées sont douées d'une fluorescence magnifique semblable à celle de la fluorescéine elle-même.

III. — *Métachloranthraquinone.*

La remarquable méthode de Friedel et Crafts nous a déjà permis de réaliser la synthèse de nombreux composés appartenant à la série aromatique. — Voici un nouvel exemple de son application.

En soumettant à l'action du chlorure d'aluminium un mélange d'anhydride β-chloro-phtalique et de benzine, nous avons pensé obtenir l'acide métachloro-benzoyl-benzoïque, propre à préparer la métachloranthraquinone, substance qui jusqu'à ce jour n'avait pas encore été obtenue.

Behr et Dorp (1) ont été les premiers à effectuer une condensation similaire. Ils ont converti l'acide orthobenzoyl-benzoïque en anthraquinone en prenant l'anhydride phosphorique comme agent de condensation, tandis que Liebermann, en employant l'acide sulfurique fumant, avait obtenu l'acide anthraquinone-monosulfonique.

Plus tard Pechmann (2) obtint l'orthobromanthraquinone en chauffant l'acide ortho-bromo-benzoyl-benzoïque avec de l'acide sulfurique ordinaire; la méthode est, du reste, à part quelques légères modifications, celle que nous avons employée nous-même pour préparer la métachloranthraquinone.

Acide métachloro-benzoyl-benzoïque $C^6H^3Cl(COC^6H^5)COOH$. — On dissout 5 grammes d'anhydride phtalique dans 50 grammes de benzine préalablement desséchée sur du sodium, et on ajoute peu à peu, à cette solution bouillante, 15 grammes de chlorure d'aluminium.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on ajoute avec précaution une solution aqueuse de cet acide; la benzine distille, et on traite le résidu par une solution chaude de soude.

On filtre, et on acidule le liquide filtré par de l'acide chlorhydrique; il se sépare une substance graisseuse que l'on redissout dans la soude et reprécipite par HCl à plusieurs reprises.

Finalement on dissout le précipité dans de l'acide acétique chaud, et on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'un léger trouble apparaisse. On fait alors bouillir cette solution acétique aqueuse avec du noir animal.

On filtre: par refroidissement il se produit une huile jaune devenant, en partie, cristalline à la longue, en même temps que des aiguilles parfaitement blanches. Pour se défaire

(1) *Ber.*, t. 7, p. 758.
(2) *Ibid.*, t. 12, p. 2126.

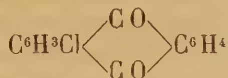
de l'huile, on étend le produit sur des assiettes poreuses qui absorbent celle-ci et on fait cristalliser la partie solide dans la benzine.

On obtient ainsi l'acide en petits cristaux ayant, sous le microscope, l'aspect de prismes monosymétriques.

L'acide métachloro-benzoyl-benzoïque fond à 170°. Il est parfaitement soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique; modérément soluble dans le sulfure de carbone, presque insoluble dans l'essence minérale. La benzine et les autres hydrocarbures aromatiques ne le dissolvent qu'à l'ébullition.

L'analyse lui assigne la formule que nous avons rapportée ci-dessus.

Métachloranthraquinone



1 gramme d'acide chloro-benzoyl-benzoïque et 20 grammes d'acide sulfurique pur ont été chauffés pendant 10 minutes, au bain d'huile, à une température intermédiaire entre 160-175°. — Le mélange fut ensuite lentement refroidi, puis coulé dans de l'eau. Il se sépara une fine poudre jaune que l'on ramassa sur filtre, qu'on lava avec de l'eau pure et sécha.

Après deux cristallisations dans l'alcool, ce produit se présenta sous la forme d'aiguilles jaunes fusibles à 204°. C'est la métachloranthraquinone. Elle se sublime sans décomposition. Elle est facilement soluble dans la benzine chaude, peu soluble dans l'acide acétique, le sulfure de carbone et l'alcool.

IV. — *Acide trimellitique.*

Cet acide a été découvert par Krinos (1). Peu de temps après, Baeyer (1) décrivit sa préparation au moyen de l'acide mellitique.

Schreder (3) l'obtient par oxydation de la colophane au moyen de l'acide nitrique, et Hammerschlag (4) le dériva de l'acide β-alizarine-carboxylique. Dans tous les cas, ces chimistes obtinrent de l'acide iso-phtalique comme produit secondaire.

Nous avons supposé que la méthode de Victor Meyer pour remplacer un groupe sulfonique par un groupe carboxylique était également applicable à l'acide β-sulfo-phtalique, et nous avons, en effet, découvert qu'il se forme bien ainsi de l'acide trimellitique, mais aussi un peu d'acide iso-phtalique.

On fond pendant un temps considérable, et à une température très élevée, en ayant soin d'agiter constamment, une partie de β-sulfo-phtalate-monopotassique et deux parties de formiate de soude.

Pendant toute la durée de la réaction, on observe un dégagement d'acide sulfureux et de sulfures organiques volatils et l'on voit la couleur du produit devenir verte et finalement brun noir. On verse alors la masse dans de l'eau, on acidule par un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on agite la solution avec de l'éther. On redissout dans l'eau le résidu obtenu après évaporation de l'éther, on rend légèrement alcalin par l'ammoniaque et l'on fait bouillir cette solution en présence de noir animal. Si cela est nécessaire, le liquide filtré est encore une fois neutralisé par l'ammoniaque, puis évaporé à sec avec un léger excès de chlorure de baryum. On lave le résidu avec de l'eau froide pour dissoudre l'iso-phtalate de baryum, dont on peut isoler l'acide iso-phtalique fusible à 300°.

Le résidu laissé, après avoir enlevé l'iso-phtalate barytique par lavage à l'eau froide, est traité par l'acide sulfurique dilué, la solution agitée avec de l'éther, et le produit

(1) *Ber.*, t. 10, p. 1484.
(2) *Ann. Suppl.*, t. 7, p. 40.
(3) *Annalen*, t. 172, p. 94.
(4) *Ber.*, t. 11, p. 88.

restant, après évaporation de l'éther, redissous dans l'eau. On neutralise alors avec de l'ammoniaque, on ajoute de l'acétate de plomb et on décompose par l'hydrogène sulfuré le sel de plomb qui s'est précipité.

On sépare par filtration le sulfure de plomb formé et on évapore la solution filtrée. Il se sépare alors de fines aiguilles groupées en forme de rosettes. Elles constituent l'acide trimellitique fusible à 219°.

Lorsqu'on les chauffe à haute température, l'anhydride distille, et se condense sous forme de gouttelettes huileuses se solidifiant par refroidissement en formant des aiguilles groupées concentriquement, trait caractéristique de ce corps. Elles fondent à 158°.

Nous n'avons obtenu que 20-25 pour 100 du rendement théorique en acide trimellitique pur. Cela tient à ce que la température élevée nécessaire à la fusion décompose une quantité considérable de l'acide au fur et à mesure de sa production.

La formation de l'acide trimellitique dont la constitution est certainement :

$$C^6H^3(COOH)^3 \qquad [(COOH)^3 = 1:2:4],$$

est une preuve évidente que la constitution de l'acide β-sulfo-phtalique, matière première employée pour la préparation, est bien :

$$C^6H^3(COOH)^2SO^3H \qquad [(COOH)^2 : SO^3H] = 1:2:4.$$

ACADÉMIE DE MÉDECINE

LE VINAGE

Sur l'alcoolisation des vins (1).

Séance du 16 novembre 1886.

M. Vallin : Je ne veux pas rentrer dans la discussion générale; je me bornerai à présenter quelques remarques sur les nouvelles conclusions de la commission.

Première conclusion. — « L'Académie, disait la première rédaction, considère comme nuisible l'alcoolisation des vins, *telle qu'elle se pratique partout aujourd'hui avec les alcools industriels.* » La commission a supprimé le dernier membre de phrase qui incriminait exclusivement les alcools industriels; je crois qu'elle a bien fait. Nous pensons, comme notre collègue M. Riche, que le vinage avec une petite quantité d'alcool parfaitement pur et obtenu du riz ou du maïs, dans une grande usine, par distillations fractionnées, est moins nuisible qu'une même quantité d'un esprit de qualité inférieure, provenant de cidres ou de vins gâtés, de marcs de raisin ou de pommes avariés, portés dans l'alambic primitif du bouilleur de cru.

Je voterai donc cette première partie de la conclusion; mais ce n'est pas que je sois parfaitement convaincu que l'addition d'une petite quantité (2 degrés au plus) d'alcool bien pur soit nuisible à la santé; cela, je n'en sais rien, et les arguments de mes savants collègues ne m'ont pas pleinement convaincu. Je voterai contre le vinage pour deux raisons :

La première, c'est que dans l'état actuel de la science il n'est pas possible de distinguer si de l'alcool ajouté à du vin pour le viner est de l'alcool éthylique très pur ou s'il contient une proportion notable de ces impuretés et principes toxiques dont les alcools dits supérieurs ne sont qu'un des éléments.

Un chimiste habile pourra peut-être faire cette analyse qualitative avec beaucoup de

(1) *Suite.* — Voir *Moniteur scientifique*, 1886, septembre, p. 997 à 1032; octobre, p. 1201 à 1212; novembre, p. 1358 à 1359; décembre, p. 1403 à 1409.

temps, dans un laboratoire bien outillé, et si on lui fournit un grand nombre de litres du mélange suspect; dans une expertise courante, cela est impossible. D'ailleurs, comment distinguer les *mauvais goûts*, par exemple, de l'alcool surajouté, de ceux qu'une fermentation naturelle, mais mal dirigée, aurait fait naître dans le vin destiné à être viné?

A mon sens, c'est moins la provenance que l'impureté de l'alcool qui fait le danger du vinage. Le jour où il serait possible de s'assurer, directement ou indirectement, que le vinage n'a été fait qu'avec de l'alcool chimiquement pur, il y aurait peut-être lieu de ne pas prohiber cette opération aussi rigoureusement qu'on le demande aujourd'hui.

La seconde raison qui empêche de tolérer le vinage, de le limiter, par exemple, à l'addition de deux degrés aux vins marquant primitivement moins de 10 degrés, c'est qu'il serait actuellement impossible de contrôler l'application de cette tolérance. Comment affirmer que dans un vin qui marque 12 degrés, quatre ou deux degrés seulement sont le fait de l'addition d'alcool?

On peut bien, en général, reconnaître si un vin a été viné, en comparant les proportions d'extrait, de glycérine, d'acide succinique et d'alcool; l'opération est déjà fort difficile avec des vins très riches en extrait (30 à 36 gr.), dédoublés par un manipulateur habile; mais les chimistes paraissent unanimes à déclarer qu'on ne peut doser exactement l'alcool ajouté par le vinage. Il y aura donc toujours, en raison de la difficulté de l'expertise, une tolérance de 1 ou 2 degrés de vinage, qu'il faut bien se garder d'augmenter.

La *première conclusion* dit que « pour répondre à certaines exigences de transport et de conservation », on peut autoriser le sucrage des moûts. Peut-être est-ce engager la responsabilité de l'Académie, qui préconise ainsi un procédé technologique et affirme la valeur hygiénique du sucrage, alors que nous n'avons ici, pour apprécier ce côté de la question, que des présomptions et des raisons théoriques. Sans doute, le procédé de Petiot, de Chamirez, nous paraît en principe une ressource précieuse; c'est un moyen d'extraire des marcs de la première cuvée, avec l'alcool résultant de la fermentation de l'eau sucrée, une quantité notable de sels organiques, de principes colorants et sapides qui eussent été perdus; mais, comme l'a rappelé M. Brouardel, la fermentation mal dirigée des moûts sucrés ne peut-elle engendrer là encore quelques produits impurs ou toxiques? Il serait désirable que ces vins de seconde cuvée fussent, à ce point de vue, l'objet d'un travail analogue à celui que M. Ordonneau a fait, en 1884, sur les eaux-de-vie de la Charente. Rappelons enfin que les coupages avec les vins naturels répondent à certaines exigences de transport et de conservation.

Si l'Académie ne croit pas devoir réserver complètement son opinion sur la valeur hygiénique du sucrage, au moins je demanderai la division de l'article, dont les deux phrases sont, dans une certaine mesure, indépendantes.

Deuxième conclusion. — Il y a lieu de repousser également l'alcoolisation des cidres, des poirés et des bières, bien que ces boissons ne soient que rarement alcoolisées artificiellement.

Troisième conclusion. — L'Académie émet le vœu que le gouvernement prenne les mesures les plus sévères pour empêcher l'entrée en France des vins additionnés d'alcool. Nous regrettons que la commission, par une crainte exagérée de toucher aux questions fiscales, ait cru devoir supprimer la phrase suivante de la première rédaction : « Elle propose d'abaisser de 15 à 12 degrés la limite au delà de laquelle les vins de consommation générale devront être frappés de surtaxe. »

A notre avis, c'était un excellent moyen d'affirmer cette vérité, qu'au point de vue de l'hygiène, il y a tout avantage à encourager l'usage des vins naturels à faible titre alcoolique, qui sont un aliment, et à grever les spiritueux, qui sont des consommations de luxe, souvent nuisibles et suspectes; les vins forts marquant plus de 12 degrés, se rapprochent au moins autant des seconds que des premiers. L'usage croissant des vins vinés nous a donné, depuis quelques années, le goût des vins forts; un vin léger à 8 ou 9 degrés nous paraît aujourd'hui fade et plat; nous préférons les bières fortes, alcooli-

sées, presque vineuses, à ces bières légères d'Alsace consommées sur place qui désaltéraient en restant inoffensives. Il faut lutter contre cette corruption du goût, comparable à ce qu'on observe chez les personnes qui s'habituent aux mets trop épicés et dont le palais est blasé. Il n'est pas douteux que, toutes choses égales d'ailleurs, un vin est plus capable de produire l'ivresse, et même l'alcoolisme, par un usage abusif, quand il marque 15 degrés, que lorsqu'il n'en marque que 9 ou 10, comme la plupart des vins naturels de Bordeaux. Puisque l'élévation du titre alcoolique augmente la valeur commerciale, même des vins ordinaires, je ne vois pas quel inconvénient il pourrait y avoir à imposer d'une taxe plus lourde un vin riche en alcool, à la condition de dégrever d'autant les vins naturels faibles qu'on couperait avec les premiers. Il y aurait équilibre par compensation, et ce serait un moyen d'empêcher le vinage. Les arguments de notre collègue M. Le Fort ne m'ont pas pleinement convaincu, même en laissant de côté les grands crus dont une pièce valant 1000 francs pourrait bien supporter un impôt de 32 francs, quand une pièce de vin commun, qui vaut 100 francs, paye 22 francs d'impôt à l'État.

Mais profitons de la promesse faite par M. le sous-secrétaire d'État aux finances, le 30 juillet 1884, d'exempter du droit de surtaxe les vins naturels marquant plus de 12 degrés, et réservons cette mesure pour les vins étrangers qui se présentent à notre frontière.

La presque totalité de ces vins d'importation marquant 16 degrés sont des vins alcoolisés; nous allons en donner la preuve tout à l'heure. Un hectolitre de vin étranger à 15°,90 ne paye que 3 fr. 25 de taxe douanière, tout comme un hectolitre à 10 degrés; le vinage est donc ici un moyen de faire entrer en franchise six litres d'alcool qui payeraient au moins 9 fr. 36 (à 156 fr. 25 l'hectol.), si on les introduisait directement. C'est, d'une façon détournée, ce que, dans la discussion de la Chambre en mai 1882, on appelait le « vinage en franchise ». Le danger est double, parce que l'alcool ainsi ajouté est d'ordinaire de qualité très inférieure, non surveillé, ne coûte presque rien, et ensuite parce que certains négociants s'autorisent de la nécessité de la concurrence pour suivre ce détestable exemple. En abaissant, pour ces vins d'importation, la limite de la surtaxe à 12 degrés, le danger serait considérablement diminué.

En effet, bien peu de vins naturels, *de consommation courante*, seraient touchés par cette réduction. Nous avons sous les yeux une circulaire imprimée émanée d'une grande maison de commission intereuropéenne, donnant pour le commerce en gros le degré alcoolique, les chiffres d'extrait sec et le prix d'origine des vins d'un grand nombre de contrées de l'Europe,

A très peu d'exceptions près, les titres sont inférieurs ou se maintiennent à 12 degrés; mais on offre de viner sur place au prix de un franc ou de soixante centimes par degré et par hectolitre; le prix varie de quelques décimes suivant qu'on vine avec de l'alcool de vin ou avec de l'alcool de grain. En Dalmatie et en Hongrie, où le vin naturel est indiqué marquant 10, 11 ou 12 degrés, on peut viner *à trente centimes* par degré et par hectolitre, ce qui suppose que l'alcool employé coûte moins de trente centimes le litre! On comprend aisément quelles peuvent être la pureté d'un tel alcool, et la qualité hygiénique de ce vin viné à 16 degrés, qui passera notre frontière pour servir à des coupages ou à des mouillages de toutes sortes.

On dit qu'on dédoublera dès lors ces vins de l'autre côté de la frontière; mais le transport de l'eau coûterait trop cher, et nous avons confiance dans les chimistes de nos douanes qui déclareront que ces vins sont vinés. Nous proposons de compléter la troisième conclusion en ajoutant ces mots : « en particulier, *qu'il abaisse de* 15-16 *degrés à* 12-13 *degrés la limite de la surtaxe imposée à ces vins.* »

Quatrième conclusion. — La rédaction de la quatrième conclusion a besoin d'être légèrement modifiée au point de vue grammatical : « Les alcools dits supérieurs augmentant considérablement les dangers des eaux-de-vie et des liqueurs, l'Académie demande que les esprits destinés à *leur* fabrication soient absolument purs. »

On ne sait pas bien à quoi se rapporte le mot *leur*.

En outre, il y aurait avantage à ne pas introduire dans des conclusions qui ne sont pas destinées à des chimistes cette expression assez mal choisie d'alcools supérieurs, ainsi appelés parce que ces alcools, de la qualité hygiénique la plus inférieure, sont représentés par une formule dont les chiffres atomiques sont très élevés. La rédaction semble dire que les alcools amylique, propylique, etc., sont les seuls éléments nuisibles des alcools impurs. Il faut cependant un gramme et demi du plus toxique de tous pour tuer un kilogramme d'animal, et il n'y a guère d'alcool employé pour les boissons qui ne contienne plus d'un gramme par litre, soit un demi-gramme pour un litre de mauvaise eau-de-vie, qu'on ne boit pas facilement en un jour. Sans doute, ces composés à odeur tenace, lourds, très peu solubles dans l'eau, imprègnent les éléments anatomiques du cerveau, du foie, des reins, et s'y accumulent. Mais il est probable qu'il y a dans les alcools de basse qualité d'autres principes nuisibles encore mal déterminés : éthers, huiles essentielles, etc.

Nous préférerions la rédaction suivante : « Les esprits mal rectifiés contenant des principes toxiques, l'Académie demande que les alcools destinés à la fabrication des eaux-de-vie et des liqueurs soient absolument purs. »

Je voterai cette conclusion sans méconnaître que la sanction de la prescription sera difficile. Surveillera-t-on les grandes distilleries? A côté des alcools de mauvais goût réservés aux usages industriels, elles fabriquent, à l'aide de distillations fractionnées, des alcools qui sont presque chimiquement purs. Vérifiera-t-on la qualité des alcools expédiés aux grands négociants en spiritueux, et vraisemblablement destinés à la confection des liqueurs? Mais il y a une source de dangers qu'il sera difficile d'atteindre : c'est le commerce clandestin des esprits mal rectifiés, qui se fait sous le couvert de l'immunité dont jouissent les bouilleurs de cru. La loi du 17 décembre 1875 a rétabli le privilège par lequel « les propriétaires qui distillent les vins, marcs, cidres, prunes et cerises provenant exclusivement de leurs récoltes, sont dispensés de toute déclaration préalable et affranchis de l'exercice ». L'enquête faite par la Chambre en 1882 évalue à 200,000 le nombre des bouilleurs de cru, et à 500,000 hectolitres par an la quantité d'alcool qui échappe ainsi à la surveillance et à l'impôt. En effet, en 1875, la consommation toujours croissante en France était de 1,480,309 hectolitres; en 1876, après la promulgation de la loi qui abolit l'exercice chez les bouilleurs de cru, la consommation tombe à 1,049,138 hectolitres. Il y a là 400,000 à 500,000 hectolitres qui désormais ne figurent plus dans aucune statistique.

Dans les excellentes *Leçons sur l'hygiène alimentaire* que vient de publier notre sympathique collègue M. Dujardin-Beaumetz, nous trouvons un tableau qui indique les quantités d'alcools de vin et de marcs obtenues par les bouilleurs de cru depuis 1875 :

1875-1876	hectolitres	429,648
1876-1877		96,959
1877-1878		173,947
1878-1879		143,992
1879-1880		19,528
1880-1881		23,438
1881-1882		40,770
1882-1883		31,257
1883-1884		53,129
1884-1885		61,116

Croit-on que la chute brusque de 429,548 hectolitres à 96,959 hectolitres soit imputable seulement aux ravages du phylloxera ou du mildew, et n'est-il pas probable que la suppression de l'exercice pour les bouilleurs de cru depuis 1876 est pour une part dans la disparition des 400,000 hectolitres qui figuraient sur la statistique de 1875-1876?

Sans doute, une partie de cet alcool sert à faire ces eaux-de-vies qui sont une des

richesses de la France; mais dans certains départements où il n'existe pas une vigne, ce privilège sert d'abri à des distilleries agricoles plus ou moins clandestines, où l'insuffisance des appareils, la mauvaise qualité de la matière première (cidres tournés, marcs avariés de pommes et de fruits gâtés, etc.) ne laissent guère de doute sur l'impureté du produit obtenu, ainsi qu'en témoignaient récemment MM. Berthelot et Brouardel. Une faible quantité de ces esprits inférieurs est consommée par le producteur; le reste est vendu à un prix minime, puisqu'il ne supporte aucun droit, et on le consomme à larges doses. Nous ne demandons nullement la suppression du privilège des bouilleurs de cru, cela n'est pas de notre compétence; mais nous croyons que l'hygiène est intéressée à une surveillance quelconque de l'exercice de ce privilège.

La *cinquième conclusion* ne peut rencontrer ici qu'une approbation unanime.

La discussion qui se poursuit a mis en évidence l'insuffisance de nos connaissances sur deux points principaux :

1° Quelles sont, indépendamment des alcools amylique, propylique, butylique, etc., les substances toxiques qui se trouvent dans les alcools mal purifiés, et quelle est leur action spéciale sur l'organisme? Les recherches de M. Magnan méritent d'être continuées sur un grand nombre de liqueurs et de boissons spiritueuses; nous savons qu'elies se poursuivent en ce moment par les soins d'une commission, instituée l'année dernière par la *Société de médecine publique et d'hygiène professionnelle.*

2° Comment peut-on reconnaître et doser ces principes toxiques quand l'alcool qui les contient est mélangé aux vins et à d'autres liquides complexes?

Le jour où ces deux questions seront résolues, un grand pas sera fait dans le sens de la prévention et de la répression de l'alcoolisme. Il appartiendrait à l'Académie de hâter cette solution en provoquant et en facilitant de telles recherches par des subventions et des prix; on compléterait ainsi les beaux travaux dont notre collègue M. Dujardin-Beaumetz présentait naguère ici les résultats intéressants, et l'on aurait une base positive pour imposer des mesures de police sanitaire dont l'application nous paraît aujourd'hui difficile.

Séance du 23 *novembre* 1886.

M. Javal : Je prends la parole pour présenter à l'Académie une motion d'ordre.

La discussion actuellement pendante sur l'alcoolisation des vins a été soulevée par l'un de nos collègues afin d'éclairer le Parlement sur l'une des questions qu'il doit examiner à l'occasion du budget pour 1887. Il serait fâcheux que notre Compagnie ne pût faire connaître son opinion qu'après le vote de ce budget, alors qu'elle n'aurait plus aucun effet. Or, quelle que soit la lenteur avec laquelle la loi de finances est discutée à la Chambre des députés, elle va forcément se terminer bientôt. Je me permets donc d'engager l'Académie à hâter le plus possible l'adoption des conclusions qui lui ont été proposées.

M. Léon Le Fort : La discussion générale me paraît terminée et je crois que, si nous voulons arriver le plus rapidement au terme de ce débat, nous devons nous limiter à discuter successivement les conclusions qui nous sont soumises. Je n'examinerai donc que la première conclusion.

Le Commission ne saurait voir en moi un adversaire. Tous, nous reconnaissons que si l'ivrognerie a augmenté depuis seize ans dans de notables proportions, l'alcoolisme, véritable maladie, a augmenté dans des proportions plus grandes encore. Tous, nous croyons pouvoir attribuer ce fléau à l'abus du vinage, à l'emploi de plus en plus fréquent des vins survinés, suralcoolisés avec des alcools de mauvaise qualité. Nous savons que d'énormes quantités de vins étrangers, d'abord additionnés d'eau, puis rechargés d'alcool jusqu'aux limites de la tolérance fiscale, traversent, sous le nom de vin, nos lignes de douane, évitant ainsi les droits que payerait l'alcool en nature. Nous savons que sur notre territoire de nouveaux vinages, de nouveaux dédoublements con-

nus sous le nom de mouillage se pratiquent encore, et qu'on livre aux consommateurs, dans des débits dont le nombre se multiplie chaque jour, un liquide coloré qui n'est plus de vin, mais une eau vineuse chargée d'acool, et que cet alcool, le plus souvent de mauvaise qualité, a tous les caractères d'un véritable poison.

Tous, nous sommes d'accord sur la nécessité de signaler et de réprimer cette abominable pratique; mais, quand nous voulons formuler nos vœux, nous ne pouvons aboutir qu'à des conclusions qui sont passibles des plus sérieuses objections. Pourquoi cela? C'est que la discussion est mal engagée. Nous avons voulu non pas seulement signaler le mal, ce qui était notre devoir et notre droit, nous avons voulu, mus par un sentiment tout naturel, indiquer les moyens de le combattre. Cela, nous ne pouvons le faire qu'en nous plaçant sur un terrain qui n'est pas le nôtre.

Ces moyens ne sont pas de notre ressort, car dans leur application nous nous heurtons à des questions de fiscalité, à des intérêts commerciaux, à des nécessités de fabrication, à des questions enfin dont la discussion et la solution appartiennent à des assemblées politiques.

Même sur le terrain scientifique, sur lequel nous devons rester, nous nous heurtons à des difficultés que M. Vallin vous a signalées dans son discours. Nous voulons arrêter la fraude et c'est à peine si nous avons les moyens de la constater. Rien de plus facile, paraît-il, de vérifier si un alcool renferme une quantité quelconque d'alcools dits supérieurs. Si au lieu d'une analyse qualitative on veut une analyse quantitative, les difficultés commencent. Mais si cet alcool impur est mélangé à du vin, même dans les proportions où l'introduit le survinage, la difficulté est à peu près insurmontable, du moins au point de vue pratique, puisqu'il faut agir sur des quantités de vin excédant vingt-cinq litres.

Voilà pour la qualité, mais il y a encore la quantité, chose importante quand il s'agit de savoir s'il y a eu vinage. Or si l'adjonction de l'alcool au vin ne dépasse pas 3 pour 100, on ne peut affirmer qu'il y ait eu vinage. Si au delà de cette quantité on peut affirmer qu'il y a eu addition d'alcool, ce n'est qu'en raison des changements que l'on constate dans les proportions ordinaires de l'alcool et des autres éléments du vin.

Pour parer à cette impuissance relative, qui ne sera, espérons-le, que temporaire; si au lieu de constater le mal, on veut absolument trouver le remède, on est facilement entraîné à des mesures extrêmes; on est entraîné à dire: Puisque l'abus du vinage permet d'introduire dans le vin des alcools de mauvaise qualité et de l'alcool en trop grande quantité; puisque d'autre part nous ne pouvons reconnaître ni la quantité, ni la qualité de l'alcool que le vinage a ajouté au vin, soyons radicaux, *supprimons le vinage*, et, au nom de l'hygiène, déclarons-le nuisible. Telle est la solution à laquelle est arrivée la Commission. Nous verrons tout à l'heure si la vérité scientifique comporte cette solution absolue. Pour le moment, je me borne à dire: Soyons circonspects et ne sortons pas du domaine de la science, signalons le mal et ne proposons que les remèdes qui sont de notre compétence. Ne marchons que sur un terrain solide, car nos conclusions vont se heurter à des intérêts pécuniaires que nous ne devons ni favoriser ni atteindre. N'oublions pas que, dans cette lutte, les combattants les plus énergiques sont les syndicats agricoles, et l'on peut être sûr que ceux-ci dans leur campagne active ont en vue des intérêts tout autres que ceux de l'hygiène et de la science.

L'Académie n'est plus dans la même situation qu'en 1870. A cette époque, c'était le ministre qui lui demandait si l'adjonction d'alcool au vin déjà fait, c'est-à-dire le vinage au tonneau, était nuisible à la santé publique, et elle a répondu par la négative. Aujourd'hui, ce n'est pas le ministre qui nous demande notre avis. Nous sommes saisis de la question par l'initiative d'un de nos collègues à propos d'une loi qui se discutera au Sénat et à propos de laquelle se heurtent des intérêts particuliers. Je crois cependant que nous devons répondre, car nous devons saisir cette occasion de signaler les immenses progrès qu'a faits le mal depuis 1870, depuis les désastres du phylloxera; mais, je le répète, nous devons être circonspects, et, sans nous préoccuper de donner notre appui

à telle ou telle opinion, nous devons rester absolument confinés sur le terrain scientifique qui est le nôtre.

C'est dans cet esprit que j'examinerai la première conclusion.

Dans la première période de cette discussion, j'avais cherché à démontrer l'innocuité du vinage modéré avec l'alcool de vin et je m'étais borné à demander la proscription des alcools industriels. La Commission, dans un esprit de conciliation dont je la remercie, avait accepté de modifier dans ce sens sa première conclusion.

Le discours si intéressant de M. Riche est venu montrer que j'avais à la fois tort d'innocenter tous les alcools de vin et d'incriminer tous les alcools industriels qui, s'ils sont bien rectifiés, peuvent être absolument purs. La Commission a donc eu raison de supprimer la modification que je lui avais demandée; mais, en revenant à sa rédaction primitive, elle rend de nouveau, faute d'atténuation, sa première conclusion inacceptable.

Cette conclusion se compose de deux parties distinctes que j'examinerai successivement et brièvement. La première partie est ainsi conçue : « *L'Académie, se plaçant au point de vue exclusif de l'hygiène, considère comme nuisible l'alcoolisation des vins, c'est-à-dire le vinage.* »

Ceci est absolument net et précis. L'adjonction d'alcools au vin, à quelque moment qu'elle se pratique, en quelque proportion qu'elle ait lieu, quelque pur que soit l'alcool employé, est nuisible *au point de vue exclusif de l'hygiène.*

Je dis que sous cette forme absolue la conclusion est fausse et qu'elle compromet l'autorité de l'Académie, car il est impossible de prouver et même de soutenir que le vinage pratiqué dans de faibles proportions et avec de l'alcool pur soit nuisible à la santé.

Laissons aux gens du monde leur conception banale et erronée du vin *naturel pur et sans mélange.* Comme je l'ai déjà dit, ce n'est pas au nom de l'hygiène que vous proscrirez le mélange, c'est-à-dire le *coupage*, puisque le vin que nous donnons en ce moment aux malades de nos hôpitaux est composé du mélange de sept vins différents, dont trois de provenance espagnole.

Tel vin fait avec certains raisins, récoltés dans de mauvaises conditions, peut être détestable quoique naturel; ce vin, quoique naturel, pourra être nuisible s'il a subi, dans la cuve, en tonneau ou en bouteilles, certaines altérations. Une même cuvée, traitée par un bon ou par un mauvais vigneron, donnera du bon ou du mauvais vin qui, cependant, sera toujours naturel. Le vin est, en réalité, un produit de fabrication, d'une fabrication fort difficile et, dans les procédés nécessaires, absolument nécessaires de fabrication, figure le vinage que veut proscrire la première conclusion, et cela au nom de l'hygiène.

Cette conclusion repousse à la fois le vinage à la cuve et le vinage au tonneau. Je reviendrai sur le vinage à la cuve à propos de la seconde partie de la conclusion. Je ne parle en ce moment que du vinage au tonneau, de celui qui consiste à ajouter de l'alcool à du vin déja fait.

On s'imaginerait à tort que cette pratique ne s'adresse qu'à des vins de qualité très inférieure, à des vins, en définitive, mauvais, et qui ne peuvent se conserver sans cette adjonction. J'ai voulu me rendre compte du rôle véritable que jouait le vinage dans la préparation et la conservation des vins, et j'ai écrit à ce sujet à M. Latour, président du syndicat du commerce des vins en gros de l'arrondissement de Beaune, et auteur d'un remarquable rapport adopté par la chambre de commerce de Beaune, et dont j'ai déjà cité des passages à l'Académie. Voici la réponse que j'en ai reçue :

« Le vinage que nous pratiquons en Bourgogne n'a qu'un but : donner à certains « vins délicats et jugés faibles un tuteur que nous estimons nécessaire pour les élever « dans de bonnes conditions. Cette opération est *indispensable* lorsque nous destinons « ces vins à l'exportation, pour leur permettre de supporter les fatigues du voyage et « de résister là où nous les envoyons. *Nous obéissons donc à une nécessité.* Remarquez « d'ailleurs qu'il ne s'agit là que de l'addition d'une bonne eau-de-vie payée cher par

« nous (de 2 fr. à 3 fr. 50 le litre à 59°), et que nous n'en versons que de façon à éle-
« ver de 1/2 à 1° environ la richesse alcoolique.

« Autre chose est, bien entendu, l'alcoolisation des vins, pratiquée soit en France,
« pour permettre des dédoublements ultérieurs, des mouillages; soit à l'étranger, dans
« le même but.

« En Espagne, paraît-il, de même qu'en Alsace, on fait plus : on charge d'alcool jus-
« qu'à la limite de 15°,9 des liquides à base d'eau rougie, destinés à introduire, sans
« droits sur l'alcool, des vins qui seraient ensuite distillés sur le sol français. »

Voici, messieurs, ainsi mises en parallèle les deux variétés de vinage : l'un honnête, nécessaire, sans danger, qu'il faut absolument respecter, à moins de réduire à néant le transport et l'exportation de nos vins français, de nos excellents vins de Bourgogne; l'autre malhonnête, dangereuse, qu'il faut absolument proscrire. La commission, cependant, les réunit toutes deux dans une proscription absolue, c'est ce que je ne puis accepter. C'est au nom de la science, au nom de l'hygiène, que l'on édicte cette proscription. Sur quoi se base-t-on pour cela? Voici un homme qui boit habituellement à son repas une bouteille, c'est-à-dire 600 grammes d'un bon vin de Bourgogne viné à 1 degré. Certes, une bouteille pour un seul repas est une quantité notable. Quelle quantité d'alcool ce vinage a-t-il ajoutée au vin qu'il a bu? 6 grammes! Le quart de la quantité de cognac que j'ajoute deux fois par jour à mon café, et je ne m'en porte pas plus mal.

C'est au nom de l'hygiène qu'on déclare nuisible cette adjonction, cette addition de 1 pour 100 d'alcool, je défie qu'on me cite un exemple sérieux de cette prétendue nocuité.

Sans doute, la commission objectera que cette proscription n'est pas aussi absolue que je le prétends, que dans la seconde partie de sa conclusion elle accepte le vinage indirect à la cuve, précisément dans le but de faciliter la conservation et le transport des vins. Cette concession n'est qu'apparente, elle n'est pas réelle.

Un viticulteur fait une récolte qui lui donne, je suppose, cinquante pièces de vin. Est-ce qu'il peut savoir à ce moment à qui il vendra son vin et quelle sera sa destination? Est-ce que, dans la prévision de la vente possible de dix pièces en Angleterre, en Belgique, dans le nord de la France, il ira viner inutilement les quarante autres pièces, qui n'ont pas besoin d'être vinées pour se conserver?

D'autre part, un négociant de Beaune a dans ses caves le produit d'une récolte; le vin est bon, d'une conservation assurée s'il ne voyage pas à de grandes distances, et vous voulez, par votre proscription absolue du vinage au tonneau, quel qu'il puisse être, empêcher ce négociant d'expédier ses vins à l'étranger! Il ne peut plus sucrer le moût, puisque le vin est fait depuis longtemps, et vous lui défendez le vinage direct au tonneau, quel qu'il soit. Cela est absolument inacceptable.

En 1870, l'Académie a déclaré que le vinage n'était pas nuisible. En 1870, le comité d'hygiène publique de France, présidé par Tardieu, adoptait ces conclusions du rapport de M. Lhéritier :

« 2° L'addition de l'alcool au vin fait n'est pas nuisible à la santé des consomma-
« teurs, pourvu qu'elle soit pratiquée avec soin, par fractions, et non d'un seul jet, avec
« des alcools de bonne qualité et sans exagérer outre mesure la richesse alcoolique des
« vins.

« 3° On peut même affirmer que, dans ces conditions, le vinage est une opération
« souvent utile et quelquefois indispensable à la conservation et au transport d'un
« grand nombre de vins. »

L'Académie peu-elle, en 1886, adopter une conclusion absolument opposée à celle du comité d'hygiène en 1870, à celles qu'elle a votées elle-même à cette époque? Cela me paraît impossible Il n'est pas moins impossible cependant de les voter de nouveau sans autre explication, car nous sommes tous animés du même sentiment qui a inspiré la commission. Oui, depuis 1870, la situation s'est absolument modifiée et le vinage a donné naissance aux falsifications les plus odieuses. Cette opposition serait facile à indiquer dans une conclusion. Mais la commission a voulu aller plus loin; mue, je

l'ai dit, par un sentiment louable, elle a voulu, non seulement indiquer le mal, mais aussi indiquer le remède, et sur ce terrain il nous est impossible de trouver des conclusions satisfaisantes. L'Académie pourrait dire : Le vinage est la source de détestables abus; la science ne permettant pas de reconnaître la quantité et la qualité de l'alcool ajouté au vin, nous proposons l'interdiction pure et simple du vinage. Cette proposition inacceptable aurait du moins l'avantage de la franchise. Or, lorsque, dans l'impossibilité de pouvoir reconnaître nettement où finit l'usage et où commence l'abus, nous déclarons, sans autre explication, le vinage nuisible quelles que soient la quantité et la qualité de l'alcool employé, nous ne sommes plus dans la vérité, et nous n'avons pas le droit, pour justifier cette proscription basée sur notre impuissance, de dire que nous nous plaçons au point de vue strict de l'hygiène.

Dans la première période de cette discussion, ne voulant pas me mettre en désaccord complet avec la commission, je m'étais borné à demander qu'on ne pruscrivît pas complètement le vinage, et je ne m'étais pas opposé à la préférence donnée au sucrage des moûts, sur l'alcoolisation directe à la cuve. Puisque je suis amené à combattre de nouveau la première conclusion et la proscription absolue du vinage que la commission veut remplacer par le sucrage, je suis bien obligé de montrer les inconvénients que présente la seconde partie de la conclusion. C'est ce qu'a déjà indiqué M. Vallin dans la dernière séance.

Cette seconde partie est ainsi conçue :

« Elle (l'Académie) croit que, pour répondre à certaines exigences de transport et de « conservation, on peut autoriser le sucrage des moûts, à la condition de se servir de « sucre en poubre blanche ou sucre raffiné. »

J'ai montré tout à l'heure que cette concession n'en est pas une quant au vinage si souvent nécessaire des vins faits pour permettre leur transport, puisque le sucrage se fait à la cuve et seulement au moment où l'on fait le vin, sans savoir quel sera son sort ultérieur.

Pourquoi la commission, alors qu'elle admet qu'on puisse ajouter, sous forme de sucre, de l'alcool au vin en cours de fabrication, repousse-t-elle l'alcoolication directe par addition d'alcool? C'est évidemment par la crainte que l'alcool directement ajouté au vin ne soit en trop grande proportion, ou de mauvaise qualité. Cette crainte n'est pas justifiée. L'expérience nous montre que, lorsque la proportion totale de l'alcool arrive aux environs de 18° alcoométriques, la fermentation s'arrête. Un vigneron qui survinerait trop son moût risquerait de perdre sa récolte. Est-ce parce qu'on redoute l'adjonction de mauvais alcools? Ici encore il y a peu à craindre. Il n'en est pas du vigneron comme du marchand de vin : un vigneron ne voudra pas risquer de perdre une cuvée tout entière en employant de mauvais alcools. D'ailleurs, comme on peut employer, pour le vinage direct à la cuve, des alcools de bonne qualité, je ne vois pas en quoi la commission a le droit de proscrire d'une manière absolue, et toujours *au nom de l'hygiène*, ce mode de vinage.

Il y a plus, cette seconde partie de la conclusion a l'inconvénient très grave d'amener l'Académie à se prononcer sur des questions techniques qui ne sont pas de son ressort, à donner la préférence à certains procédés de fabrication sur lesquels les viticulteurs sont loin d'être d'accord.

Je m'empresse de reconnaître que beaucoup de viticulteurs pratiquent le sucrage des moûts de préférence au vinage direct; il est vrai que d'autres le repoussent énergiquement. Forcé de m'occuper de cette question dans un intérêt personnel, et obligé de recourir au vinage à la cuve, je me suis rallié au vinage direct, car le sucrage me paraissait une opération difficile. En effet, pour peu que l'on ne conduise pas bien l'opération, si la fermentation languit, si la température ne s'élève pas suffisamment dans le moût, la transformation du sucre en alcool se fait incomplètement et l'on compromet toute sa cuvée. Comme je ne suis qu'un bien petit et bien novice viticulteur, je pouvais me tromper et j'ai voulu, à propos de cette discussion, avoir l'opinion de quelques hommes absolument compétents. Leurs réponses peuvent se résumer ainsi :

Le vinage des moûts par le sucrage est une opération hasardeuse. Si la fermentation ne s'achève pas à la cuve et qu'elle ne soit pas ensuite parfaitement dirigée, surveillée, elle produit ultérieurement les plus grands mécomptes. Les vins se mettent à fermenter, même en bouteille, et les vins se perdent. Le vinage à l'eau-de-vie a cet avantage qu'on ne peut le pratiquer que lorsqu'on le croit nécessaire, pour certains fûts d'expédition, par exemple.

Si l'on veut avec quelque sécurité pratiquer le sucrage, il faut dissoudre le sucre dans une petite partie de moût, élevé à une certaine température, amener ainsi l'interversion du sucre et mélanger ensuite ce moût sucré au reste du moût. Le procédé le plus sûr serait d'ajouter au moût, non plus du *sucre en poudre blanche*, ou *sucre raffiné*, comme le conseille la commission, mais du sucre déjà interverti.

Il est possible, il est probable même que le sucrage des moûts, mieux étudié, bien pratiqué, se substituera plus tard au vinage direct à la cuve; mais, actuellement, la question est loin d'être jugée, et je crois que l'Académie aurait tort de se prononcer sur une question technique, alors qu'autour de cette question s'agitent des intérêts industriels, agricoles, indirectement scientifiques et avant tout pécuniaires.

Je ne crois pas nécessaire d'insister davantage, ne nous prononçons pas sur des questions de fabrication, ne prenons pas parti dans cette lutte entre le sucre et l'alcool qui, en ce moment, met aux prises des intérêts industriels ; restons dans notre domaine; et je me joins à M. Vallin pour demander la suppression de la seconde partie de la conclusion.

Et maintenant, il faut conclure à mon tour.

Deux faits importants ressortent de cette discussion. L'un, signalé par M. Dujardin-Beaumetz et qui, énoncé sous la forme employée par notre collègue, frappera vivement l'attention des législateurs. C'est que si l'*ivrognerie* est le résultat de l'abus du vin et des spiritueux, l'*alcoolisme* est surtout le résultat de l'abus et même de l'emploi quelque peu exagéré d'alcools de mauvaise nature, sous quelque forme qu'ils soient ingérés.

L'autre, c'est que si la science constate difficilement l'impureté de l'alcool mélangé au vin, il est, au contraire, facile de reconnaître si l'alcool en nature n'est pas absolument pur. C'est donc surtout du côté de l'alcool en nature que nous devons porter toute notre attention. C'est, du reste, ce que fait la quatrième conclusion.

Voici la conclusion que je propose. Elle a, je le reconnais, le défaut de ne pas être concise :

« Le vinage, dans la proportion maximum de 2 à 3 pour 100 d'alcool, pratiqué dans le but d'assurer la conservation ou de permettre le transport des vins, ne saurait, au point de vue de l'hygiène, être regardé comme nuisible, pourvu que l'alcool employé soit absolument pur.

« Il n'en est plus de même lorsque le vinage, tel qu'on le pratique trop souvent aujourd'hui, a pour effet de suralcooliser les vins, soit pour frauder les droits de douane, soit pour permettre le dédoublement ultérieur des vins par le mouillage. C'est alors une véritable falsification, nuisible à la santé publique, et le danger devient plus grand encore lorsque l'alcool ajouté au vin est insuffisamment rectifié. »

« Cette falsification, qui est une des causes puissantes de l'alcoolisme, doit être énergiquement réprimée; et l'Académie appelle vivement sur ce point l'attention des pouvoirs publics. »

Je soumets à l'Académie et à la commission l'esprit plus encore que le texte de ces conclusions. Je crois qu'elles protégeraient efficacement la santé publique, tout en respectant, ce que nous voulons respecter tous : la vérité scientifique.

M. Brouardel : Après l'avoir entendu, j'ai relu avec soin le discours si bien coordonné, prononcé l'autre jour par notre collègue et ami M. Riche. Tous ici, je le sais, nous n'avons qu'un but, assurer aux populations l'usage d'aliments et de boissons non nuisibles; comment donc nous trouvons-nous en désaccord ? La netteté de l'argumentation de M. Riche permet de saisir facilement les causes de ce dissentiment.

Par la faute, sans doute, de ceux qui les ont présentés, les arguments d'ordre clinique ont peu frappé notre collègue. Après les avoir effleurés, trouvant sans doute qu'ils ne résistent pas à l'examen, M. Riche ajoute : passons à une objection sérieuse, et il étudie les questions chimiques soulevées par les différents orateurs.

Pour simplifier la discussion et ne pas laisser égarer le débat, je prendrai successivement chacun des arguments qui ont été présentés par MM. Gallard et Riche.

1° Y a-t-il lieu de permettre aux alcools d'industrie d'entrer dans la consommation? Je suis d'accord avec M. Riche sur ce point, et j'en suis très heureux. D'une part, l'industrie peut fournir de l'alcool éthylique absolument pur. D'autre part, l'expérience a montré que l'alcool éthylique tiré du vin, dans les conditions où se pratique aujourd'hui cette distillation, était impur, d'où résulte cette conclusion, en apparence paradoxale, c'est qu'au point de vue de la santé publique, l'alcool d'industrie bien rectifié présente moins d'inconvénients que l'alcool tiré du vin.

Mais cet accord ne suffit malheureusement pas pour que j'adopte l'avis de M. Riche sur l'innocuité du vinage. En voici une première raison : Actuellement, l'alcool qui sert au vinage vient de plusieurs sources; prenons d'abord la source étrangère; en première ligne, nous trouvons l'alcool allemand importé en France grâce à son mélange avec les vins espagnols. Le vin qui le contient franchit la frontière à 15°9 d'alcool. Il n'est pas destiné à être consommé avec cette richesse alcoolique, il est imbuvable. Il sert au vinage; c'est une des sources principales où se puise l'alcool destiné à être versé sur les vins, et la raison en est bien simple : il ne paye que des droits de vin, 18 francs par hectolitre, au lieu de 200 francs environ si le vinage avait été fait en France.

De plus, cet alcool allemand n'est pas pur. On lit dans le *Zeitschrift für Spiritus Industrie* (Berlin, 1886) que l'alcade de Madrid a interdit l'emploi des alcools allemands pour la fabrication des liqueurs dans cette ville.

Le vineur aura d'ailleurs avantage à se servir des alcools étrangers, car le prix de l'alcool est très inférieur à celui qu'il atteint en France. Un litre vaut en Dalmatie 0 fr. 32, en Italie et en Turquie 0 fr. 62, en Espagne 1 fr. 02, en France 2 fr. 06.

Nous n'avons aucun moyen de veiller sur la bonne rectification de ces alcools.

Le vinage se pratique également en France avec l'alcool fourni par les bouilleurs de cru, en dehors de tout contrôle.

Enfin il se fait à l'aide des alcools fabriqués par les distilleries agricoles, et cette source va s'accroître. Le ministère de l'agriculture a préparé, en effet, une loi destinée à favoriser le développement des industries agricoles; or, les bouilleurs de cru et les distilleries agricoles versent dans le commerce des alcools impurs. Insistant, comme nous, sur la nécessité de ne livrer à la consommation que des alcools absolument purs, M. Berthelot disait : « Ce degré de pureté ne peut être atteint jusqu'ici que dans les grandes usines; les bouilleurs de cru et les distilleries agricoles fabriquent des produits nuisibles à la santé et susceptibles de développer l'alcoolisme même par l'emploi des vins fabriqués avec leur concours. Je serais donc, pour mon compte, très contraire à la tolérance du vinage accordée à l'alcool fabriqué par ces petits industriels; cette tolérance étant nuisible à la santé publique, il serait regrettable d'agir autrement ».

Les progrès très réels accomplis par l'industrie des alcools ne suffisent donc pas pour nous protéger contre l'immixtion dans les denrées alimentaires des alcools insuffisamment rectifiés; et, si le vinage est autorisé à un degré quelconque, il est bien évident que ces petits producteurs d'alcool, dont l'industrie échappe à la surveillance, dont les produits inférieurs sont moins chers, seront les fournisseurs habituels des intermédiaires marchands qui pratiqueront le vinage.

Je demande à MM. Gallard et Riche quelle garantie ils possèdent contre ce danger? Jusqu'à ce moment, ils ont négligé de l'indiquer.

2° J'aborde maintenant un second argument. MM. Gallard et Riche mettent en opposition les conclusions votées par l'Académie en 1870 et celles que vous propose la commission de 1886, et ils se demandent, sans les découvrir, les raisons qui justifient un changement d'opinion.

Avant de dégager, dans les désastres causés par l'alcoolisme, ce qui peut être le fait du vinage et des habitudes d'intempérance, rappelons quelle progression suit l'alcoolisme. Dans une étude sur la folie à Paris, observée à l'infirmerie spéciale du dépôt de la préfecture de police, le docteur A. Planès publie la statistique suivante :

Les cas de folie d'origine alcoolique sont en 1872 de 302, en 1879 de 427, en 1883 de 548.

En quatorze ans, 5,063 aliénés sur 18,000 sont redevables à l'alcool de leur internement, soit 28 pour 100.

La progression des suicides reconnaît la même cause.

Souvent les experts commis par la justice sont obligés de constater que la dégradation alcoolique du criminel est la vraie cause du crime lui-même.

Mais, nous disent MM. Gallard et Riche, faites la preuve que l'alcoolisation des vins entre pour une part dans cette augmentation de l'alcoolisme.

Nous avons établi plus haut que, outre la source officielle, le vineur puise son alcool à trois autres principales et qui échappent à la surveillance. Prenons une d'elles, la source espagnole. Tous les ans, 333,000 hectolitres d'alcool allemand (1) entrent en France sous la rubrique de vins espagnols. Ils sont destinés au vinage. Pour 36 millions de Français, 33 millions de litres d'alcool représentent presque un litre par an et par individu, en admettant que les femmes et les nouveau-nés consomment autant de vin qu'un homme adulte. Mais ce chiffre n'est lui-même l'expression que d'une faible part de la quantité d'alcool ajoutée en France au vin de consommation.

M. Vallin vous montrait, il y a quelques jours, que l'enquête faite par la Chambre en 1882 évalue à 200,000 le nombre des bouilleurs de cru et à 500,000 hectolitres au moins la quantité d'alcool fabriquée en France, échappant à tout contrôle. Il n'est pas exagéré de porter au triple, c'est-à-dire à trois litres par tête, le chiffre de l'alcool introduit dans le vin que chaque Français consomme chaque année, et ce chiffre s'élèverait singulièrement si l'Académie accordait au vinage le laisser-passer qu'on sollicite.

Ainsi dès maintenant, avant que les pouvoirs publics aient accordé la tolérance demandée, chaque consommateur introduit par an inconsciemment dans son économie plus de trois litres d'alcool ajoutés à son vin. Ce chiffre semble faible à quelques-uns de nos collègues; ce ne sera pas, je l'espère, leur avis définitif, s'ils me permettent d'appeler leur attention sur les deux points suivants : D'abord la répartition de cet alcool est très inégale; pour établir un chiffre approximatif, il faudrait retrancher du nombre des Français les enfants, les populations qui ne boivent que de la bière et du cidre, ceux qui peuvent mettre à leur vin de table un prix élevé, et on verra que la totalité de l'alcool ainsi introduit dans le vin se répartit à peine sur la moitié de la population.

La seconde réflexion que je soumets à mes collègues est celle-ci : *Tont le monde n'est pas égal devant l'alcool.* L'excès ne commence-t-il pas beaucoup plus tôt pour l'enfant, pour la femme, que pour un homme adulte? Et, même parmi les hommes, ne connaissons-nous pas tous des individus que nous ne pourrions ranger dans les prédisposés à l'aliénation et qui cependant éprouvent, sous l'impression de doses journalières même faibles d'alcool ou de vin, des troubles cérébraux, de l'excitation ou de la torpeur, suivant leur impressionnabilité personnelle? Enfin, chez ceux qui sont voués à la folie, combien en est-il chez qui une dose relativement minime hâte son éclosion et modifie sa marche et ses manifestations?

J'insiste sur ce point, dont nous avons eu souvent l'occasion d'être témoin dans les expertises qui nous ont été confiées avec nos collègues qui se sont plus spécialement consacrés à l'étude de l'aliénation, c'est que, en dehors de l'alcoolique, buveur d'habitude, il est un groupe d'individus chez qui un excès de boisson minime, accidentel, suffit à provoquer les impulsions homicides les plus graves. En thèse générale, on peut dire que toute personne ayant des prédispositions à la folie supporte mal l'alcool.

---

(1) Chiffre des douanes espagnoles, 1882. Je n'ai pu me procurer les chiffres des années suivantes.

Les centres nerveux ne sont pas d'ailleurs les seuls organes que frappe l'alcool; je n'ai pas à rappeler les lésions viscérales si bien étudiées devant vous par tous les auteurs, notamment par M. Lancereaux. Mais ce que je dois redire, c'est qu'avant 1870 l'alcoolisme était à peu près inconnu chez ceux qui ne buvaient que du vin. Notre regretté collègue Lunier avait fait sur ce point des études, il avait dressé des cartes et il avait conclu, comme l'avait fait Magnus Huss, que le vin ne produit pas l'alcoolisme.

En est-il de même aujourd'hui? Ne connaissons-nous pas les uns et les autres des personnes, des femmes qui ne boivent que du vin, et qui présensent des désordres de leur santé exclusivement imputables à l'usage de l'alcool? M. Lunier ne pourrait plus aujourd'hui défendre sa conclusion, parce que le vin que nous buvons n'est plus le vin que l'on consommait autrefois.

Ce liquide alcoolisé ne présente-t-il pas d'ailleurs toutes les qualités requises par M. Riche lui-même pour mener à l'alcoolisme? « Je crois qu'on devient alcoolique, dit M. Riche, tout simplement parce qu'on boit de l'alcool en trop grande quantité, non pas par moments et à de très hautes doses, mais à intervalles régulièrement rapprochés, d'une façon continue pour ainsi dire : l'alcoolisme est l'état chronique, l'ivresse est l'état aigu. »

Nous acceptons la définition donnée par M. Riche. Permettez-moi de rappeler l'opinion de notre maître Lasègue sur ce sujet : « Il n'est pas besoin, disait-il, d'une liqueur riche en alcool pour intoxiquer. Je dirai plus, il faut que cette substance ne soit pas fortement alcoolique, ou du moins, si elle l'est, il faut qu'elle soit diluée ou qu'elle soit prise à intervalles et par petites fractions à la fois. Les liqueurs fortes prises à doses massives amènent l'ivresse. » (*Études médicales*, t. II, p. 234.) Or que demandent les marchands de vins français? Est-ce d'ajouter un ou deux degrés d'alcool à leurs vins légers pour les faire voyager? C'est là le prétexte et nous aurions pu faire sur ce point des concessions. C'est le vœu qu'exprimait un homme qui a autorité en la matière, M. Lalande, député, président du syndicat de la chambre de commerce de vin de Bordeaux : il demandait que cette dose de un ou deux degrés ne fût jamais dépassé. Mais M. Satis, qui, lui, a soutenu à la Chambre la nécessité du vinage pour le commerce des vins français, nous a complètement éclairés sur la portée de la mesure réclamée. Voici ses paroles (séance du 11 novembre 1884) :

« En résumé, laissez-moi vous dire que nous ne pouvons pas lutter avec avantage contre les vins espagnols, mais que le jour où la Chambre comprendra la responsabilité lourde qui lui incombe et nous permettra enfin de viner nos vins, de les relever d'alcool, de les soutenir, en un mot de les viner en franchise, comme le font nos voisins, ces derniers n'auront aucun intérêt à envoyer chez nous des vins qui ne seraient pas naturels ou qui seraient falsifiés. »

Et, Messieurs, la conséquence de cette pratique serait celle qu'indique M. de Sonnier.

« Pourquoi, dit M. de Sonnier, porter la force alcoolique du vin à 16°? Il ne se boit pas à ce degré; le vin à 16° n'est pas buvable. Ah! nous dit-on, nous ne le ferons pas boire à ce titre-là; nous aurons soin de le dédoubler; nous le rendrons à la consommation à 8 ou 9° et alors nous vendrons deux hectolitres de vin pour un que nous aurons acheté. » (Chambre, 11 novembre 1884.)

Ce que demandent donc les partisans du vinage, c'est de pouvoir placer leurs vins, au point de vue de leur vente, sur un pied d'égalité avec les vins étrangers, c'est-à-dire le droit de les porter à 15°9 d'alcool.

Nous n'aurions plus alors dans la consommation courante que les vins alcoolisés, puis dédoublés.

L'Académie se joindra-t-elle à M. Riche pour déclarer que cette pratique est *non nuisible ?*

3° J'arrive maintenant au dernier argument sur lequel ait porté l'effort de nos collègues.

Quel est l'effet de l'addition de l'alcool dans le vin? Quel est celui de l'addition de l'eau?

Nos collègues se sont égayés, très académiquement, je les en remercie, parce que j'avais dit que le vin est un aliment vivant. Pour ne pas égarer le débat sur un détail accessoire, je retire très franchement cette épithète qui leur déplaît; il manque d'ailleurs à la vie que je reconnaissais au vin naturel une qualité essentielle : il ne se reproduit pas. Je n'en dirai pas autant du vin alcoolisé que nos collègues tolèrent ou prennent sous leur patronage, celui-là ne vivra pas, mais il se reproduira par division. Ce sera une variété de génération par fissiparité.

Ce que je maintiens, c'est que le vin est un aliment et qu'il l'est même quand on l'a privé de son alcool, il est un aliment par les sels qu'il contient, la potasse, les phosphates, les tartrates, le tannin, les matières albuminoïdes, etc.

Or, quelle est l'action de l'addition de l'alcool?

Lorsqu'on ajoute brusquement à un vin 5 ou 6 degrés d'alcool, il se trouble, la matière colorante se précipite, ainsi qu'une partie de l'extrait, du tannin, du tartre, etc. Si on n'ajoute que deux ou trois degrés d'alcool, au premier moment l'apparence du vin reste bonne ; mais si on attend quelques mois, l'analyse démontre que progressivement l'extrait et l'acidité diminuent, que ses propriétés nutritives baissent. J'avais apporté les résultats d'une expérience publiée par M. Ch. Girard. M. Riche a témoigné le regret que je n'aie pas donné des analyses complètes. J'ai voulu combler cette lacune. M. Ch. Girard a bien voulu reprendre ces expériences. Les effets comparatifs ne portent encore que sur trois mois, il faudra attendre encore un an pour avoir des résultats définitifs.

Quoi qu'il en soit, je mets à la disposition de nos collègues ceux qui ont été obtenus dans trois séries d'expériences faites au laboratoire municipal de mars 1886 à juin 1886 (1).

Pour qu'un vin soit bon, il faut que les principes qui le constituent, l'eau, le sucre, les sels, le tannin, etc., existent dans des proportions harmoniques, et nous acceptons les opinions exprimées par notre collègue M. A. Gautier dans le chapitre qu'il a consacré à la sophistication des vins (3e édition, p. 126) : « Toute liqueur reconnue sophistiquée par surélévation artificielle du titre alcoolique peut et doit être repoussée.

« L'élévation de ce rapport (de l'extrait à l'alcool) dans le vin viné provient :

« 1° De ce que l'on augmente directement par cette pratique le poids de l'alcool;

« 2° De ce qu'on diminue l'extrait par augmentation du volume du vin;

---

(1) PRÉFECTURE DE POLICE. — LABORATOIRE DE CHIMIE.

NATURE DE L'ÉCHANTILLON : VIN DE COUPAGE.

Après avoir constaté l'intégrité du scellé, on a procédé à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

Analyse de mars 1886.						*Analyse de juin 1886.*			
Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0			Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0
9,4	10,3	11,2	12,0	Alcool	pour 100 en vol.	9,5	10,4	11,3	12,1
23,88	23,86	23,32	23,20	Extrait à 100°	en gr. par lit.	23,60	23,5	23,0	22,85
30,30	30,0	29,60	29,50	Extrait dans le vide	»	29,5	29,10	29,0	28,80
2,45	2,42	2,40	2,40	Sucre réducteur	»	1,50	1,50	1,40	1,38
0,42	0,42	0,43	0,42	Sulfate de potasse	»	0,40	0,40	0,41	0,40
3,02	3,02	2,92	2,92	Tartre	»	2,96	2,96	2,90	2,90
2,40	2,36	2,32	2,28	Cendre	»	2,35	2,32	2,30	2,26
5,78	5,73	5,68	5,68	Acidité (en SO^4H^2)	»	5,50	5,45	5,35	5,30
0	0	0	0	Déviat. au polarimètre	»	0	0	0	0
11,4	9,8	8,6	7,8	Densité	»	11,0	9,8	8,4	7,2
22,4	21,65	21,40	21,5	Extrait Hendol	»	22,3	21,6	21,2	21,0
9,5	10,2	11,1	11,9	Alcool Amagat	»	9,4	10,7	11,5	12,2
9,9	10,3	11,3	12,1	Alcool Musculus	»	9,5	10,4	11,0	12,0

« 3° Enfin de ce que 1 à 2 grammes par litre de sels et matières peu solubles (crème de tartre, sulfate et phosphate de chaux, matières protéiques, etc.), se précipitent dans les liqueurs ainsi suralcoolisées. »

Que l'on ne croie pas d'ailleurs que les vignerons soient partisans du vinage. J'ai personnellement reçu des lettres de protestation de propriétaires de Bourgogne. En février 1886, les délégués des chambres d'agriculture vinicole des départements de la Charente, de la Gironde, du Lot-et-Garonne, de la Haute-Garonne, du Loir-et-Cher, de l'Aude ont repoussé à l'unanimité le vinage; ils ont voté en faveur du projet de M. Saulnier (1). On se souvient que pour cet honorable député le vin au-dessus de 12° payerait un droit spécial. Ce vote a été confirmé au congrès national viticole de Bordeaux, le 5 septembre dernier.

Le producteur de vin ne demande donc pas le vinage; il sait parfaitement que ce n'est pas lui qui en profiterait, mais les intermédiaires.

Quant au mouillage, M. Riche demande « que l'Académie appelle les rigueurs de la loi sur cette pratique coupable ». Je ne comprends pas bien cet ostracisme, car

NATURE DE L'ÉCHANTILLON : VIN DE LA HAUTE-GARONNE.

Après avoir constaté l'intégrité du scellé, on a procédé à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

Analyse de mars 1886.						Analyse de juin 1886.			
Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0			Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0
11,0	11,9	12,8	13,5	Alcool	pour 100 en vol.	11,1	12,0	13,0	13,9
21,08	21,00	20,90	20,80	Extrait à 100	en gr. par lit.	19,80	19,65	19,15	19,0
28,60	28,50	28,30	28,20	Extrait dans le vide	»	26,10	25,80	25,40	25,1
1,25	1,25	1,25	1,25	Sucre réducteur	»	0,75	0,75	0,70	0,70
0,59	0,59	0,59	0,59	Sulfate de potasse	»	0,50	0,45	0,42	0,42
1,79	1,79	1,79	1,79	Tartre	»	1,58	1,56	1,50	1,50
2,92	2,90	2,88	2,85	Cendre	»	2,69	2,60	2,60	2,58
5,24	5,09	4,94	4,85	Acidité (en SO^4H^2)	»	4,98	4,86	4,78	4,70
0	0	0	0	Déviat. au polarimètre	»	0	0	0	0
8,2	7,0	6,0	4,8	Densité	»	7,9	6,8	5,4	4,6
20,45	20,10	20,0	19,2	Extrait Hendol	»	19,95	19,8	19,30	19,5
10,0	11,8	12,7	13,5	Alcool Amagat	»	11,3	12,0	13,2	13,8
10,0	12,0	12,7	13,5	Alcool Musculus	»	11,1	12,2	13,0	13,7

NATURE DE L'ÉCHANTILLON : VIN ROUGE BARLETTA (ITALIE).

Après avoir constaté l'intégrité du scellé, on a procédé à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

Analyse de mars 1886.						Analyse de juin 1886.			
Vins Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0			Viné Nature	Viné 1 0/0	Viné 2 0/0	Viné 3 0/0
13,3	14,2	15,1	16,0	Alcool	pour 100 en vol.	13,3	14,1	14,8	15,4
44,2	43,5	42,9	42,48	Extrait à 100	en gr. par lit.	43,16	42,08	41,08	40,40
52,5	52,1	51,40	60,90	Extrait dans le vide	»	51,0	50,60	50,50	50,60
8,60	8,45	8,33	8,21	Sucre réducteur	»	8,52	8,50	8,38	8,22
0,56	0,56	0,56	0,56	Sulfate de potasse	»	0,50	0,49	0,49	0,49
2,73	2,73	2,73	2,73	Tartre	»	2,83	2,73	2,64	2,55
3,86	3,86	3,80	3,76	Cendre	»	3,80	3,72	3,60	3,60
6,02	5,88	5,78	5,68	Acidité (en SO^4H^2)	»	6,07	5,78	5,48	5,39
—1°6′	—1°6′	—1°2′	—1°2′	Déviat. au polarimètre	»	—1°8′	—1°8′	—1°6′	—1°4′
13,2	12,2	11,2	10,0	Densité	»	11,6	10,2	9,0	8,0
36,25	36,18	35,95	35,9	Extrait Hendol	»	35,6	34,85	33,25	32,65
13,4	14,3	15,2	15,9	Alcool Amagat	»	13,1	14,0	14,5	15,20
13,6	14,9	15,1	15,7	Alcool Musculus	»	13,5	13,8	14,6	15,1

(1) *Comptes rendus des travaux de la Société des agriculteurs de France*, t. 17, Paris, 1886, p. 185, 356.

quelle est la conséquence du vinage? le mouillage lui-même. Comment concilier l'indulgence pour la première pratique avec la sévérité pour celle qui en est le corollaire obligé?

M. Gallard, lui, tolère le mouillage, il ne le recommande pas. Je désire que l'Académie soit plus énergique et qu'elle condamne les deux pratiques. Autre chose, en effet, est d'ajouter de l'eau dans son vin au moment où l'on est sur le point de le boire, et de l'ajouter quelques jours ou quelques semaines auparavant.

« Le mouillage des vins, a dit M. Gautier, entraîne avec lui de nombreux inconvénients. En saturant les vins par des carbonates terreux, en oxydant les matières astringentes par son oxygène, l'eau altère le goût du vin qui devient plat, en diminue l'acidité et en rend la conservation difficile. Non seulement le vin ainsi obtenu est moins savoureux, moins excitant, moins nutritif, mais grâce à la dilution de son alcool, de ses tannins, de son extrait, grâce aussi à l'introduction des germes d'altération ou ferments qu'apportent avec elles la plupart des eaux, il se transforme en un liquide qui s'altère assez rapidement, s'il n'est pas immédiatement consommé. »

M. Riche rappelait et approuvait les poursuites exercées contre les petits débitants qui mouillent leur vin, mais il vous priait de ne pas déclarer ce vin *nuisible*. Je ne partage pas son opinion. Il n'y a pas que les petits débitants qui additionnent d'eau le vin qu'ils versent à leurs clients : il y a aussi les marchands qui expédient des pièces de vin mouillé. Au moment où on reçoit le vin; il est assez bon, mais, si on attend deux ou trois semaines, le vin devient malade, il se trouble, et l'acheteur porte bientôt une bouteille au Laboratoire. C'est en général quinze jours ou trois semaines après la réception qu'il réclame l'analyse.

Outre les dangers signalés plus haut, l'usage de ces vins alcoolisés, dédoublés, mouillés, a un autre inconvénient. Ils fermentent avec une extrême facilité. L'expérience est aisée à faire. Que l'on prenne un vin naturel, qu'on l'additionne d'eau en proportion variable dans deux ou trois verres, l'ordre dans lequel apparaîtra la maladie de ce vin sera constant : elle commencera toujours par le plus mouillé.

Or, depuis quelques années, nous observons en France des troubles digestifs dont la fréquence est excessive. Qu'on leur donne le nom de dyspepsie flatulente, de dilalation de l'estomac, de catarrhe gastrique, peu m'importe en ce moment. Ils ont pour caractère le développement dans l'estomac d'une fermentation acétique facile à reconnaître quand on analyse les liquides gastriques recueillis par le lavage de l'estomac. Ces dyspepsies sont fréquentes même chez les personnes qui n'ont jamais fait excès de boisson; elles étaient rares avant que les procédés du commerce du vin se soient autant modifiés. Tous les troubles cessent quand on supprime l'usage du vin, ils reparaissent quand on le tolère de nouveau et prématurément. N'avons-nous pas le droit d'établir une corrélation entre ces faits, et de regarder ces désordres comme produits par ces vins travaillés, adultérés, dans lesquels le raisin n'a plus grand'chose à voir? On ne saurait donc accoler l'épithète de *non nuisibles* à ces liquides qui ont perdu par addition de l'eau une partie de leur valeur nutritive et qui sont devenus essentiellement altérables.

M. Riche a voulu rassurer l'Académie sur les dangers que pouvait faire courir à la santé l'addition des matières colorantes dérivées de la houille employées pour remonter en couleur les vins mouillés. Il dit : « A Paris, l'emploi des colorants, fréquent il y a dix ans, est devenu très rare. Ainsi sur 200 affaires de vin, je n'ai constaté qu'une fois la présence d'un colorant tiré de la houille. »

A Paris, en effet, l'usage de ces colorants est devenu assez rare, précisément parce que les commerçants savent qu'ils sont sous le coup des analyses chimiques. Au Laboratoire municipal, on trouve noté l'emploi des colorants dérivés de la houille de 80 à 90 fois par an sur environ 7,000 analyses de vin. Mais en province et dans la banlieue de Paris où ne pénètre pas le Laboratoire, où personne n'est chargé de dépister cette pratique, elle est excessivement fréquente.

Je mets sous les yeux des membres de l'Académie des prospectus de maisons très prospères dont quelques-unes font uniquement le commerce des colorants artificiels pour

les vins. L'une annonce que « son colorant (c'est le rouge de Bordeaux, dérivé azoïque) habille, relève les vins chétifs et sans saveur, les vins légers, violacés, troubles et louches, qu'il rend brillants, *plaisants*, tout en donnant satisfaction aux sévères exigences de l'hygiène et de la santé ».

L'autre vend du rouge de Bibrich (dérivé azoïque) ; il annonce « que l'analyse ne peut se faire que sur la poudre elle-même, il est impossible de retrouver le colorant quand il est dissous ».

Une troisième prône le sulfo de fuchsine dans les termes suivants : « Le propriétaire qui fera l'emploi de notre colorant peut doubler sa récolte en ajoutant à la *vendange naturelle* 100 kilos de raisin sec, 2 hectolitres d'eau et 1 litre de notre produit. — Vous obtiendrez un vin rouge pesant 12° et ayant toutes les propriétés des vins naturels. — Notre produit a l'avantage de ne pas se retrouver à l'analyse, ce qui permet de l'employer avec toute sécurité ».

Or, toutes ces maisons vivent et prospèrent; il y a donc lieu de croire que leurs affaires sont moins limitées que ne l'a cru M. Riche.

En résumé, malgré les progrès faits par l'industrie de la distillerie, je ne puis me ranger à l'opinion de M. Riche, parce que, d'une part, l'augmentation de la consommation d'un alcool même pur à doses journalières, répétées, n'est pas sans inconvénient; parce que, d'autre part, rien ne garantit que le vinage se fera avec des alcools bien rectifiés, surtout quand on pense que le bénéfice du commerce est de viner à l'étranger où nous n'avons aucun contrôle.

De plus, les faits cliniques en présence desquels les médecins sont journellement placés suffisent à leur prouver que les accidents de l'alcoolisme se manifestent de plus en plus fréquenmment même chez des personnes qui ne font pas d'excès alcooliques et ne boivent que du vin.

Enfin on ne peut dire que le mouillage, conséquence obligée du vinage, soit *non nuisible* pour la santé publique. Il substitue à un produit alimentaire un autre qui a perdu tout ou partie de ses propriétés alibiles. Il altère le produit mis à la disposition du consommateur, au grand détriment de ses fonctions digestives et de sa santé générale.

Pour ces diverses raisons, j'espère que l'Académie votera la première conclusion proposée par sa commission.

En l'adoptant, l'Académie sait qu'elle n'aura pas fait cesser les ravages de l'alcoolisme en France, — les plus sages conseils ne peuvent rien sur l'alcoolisme volontaire ; — mais l'Académie doit signaler à l'attention des pouvoirs publics cet alcoolisme inconscient, clandestin, qui existe déjà et constituerait un véritable danger pour les populations, si l'on autorisait le vinage dans les conditions proposées. En dévoilant le péril, l'Académie aura fait son devoir. (*Applaudissements.*)

M. le Président : Aucun orateur n'est plus inscrit pour cette discussion. Je propose à l'Académie de mettre à l'ordre du jour de la prochaine séance, et en première ligne, le vote des conclusions proposées.

M. Rochard, *rapporteur :* En ma qualité de rapporteur, j'ai l'intention de résumer le débat à cette occasion, aussi brièvement que possible, et avant qu'il soit procédé au vote.

Séance du 30 *novembre* 1886.

M. le Président : L'ordre du jour appelle la suite de la discussion sur l'alcoolisation des vins. Il a été entendu, à la dernière séance, que la discussion générale était close et qu'il serait aujourd'hui procédé au vote. Je donne la parole à M. le rapporteur de la commission pour donner lecture des nouvelles conclusions adoptées par celle-ci, dans une séance qu'elle a tenue depuis notre dernière réunion.

M. J. Rochard, *rapporteur :* Dans notre dernière séance, M. Javal nous a rappelé que la discussion du budget de 1887 à la Chambre des députés approchait de son terme et

que, si l'Académie voulait que les conclusions sur l'alcoolisation des vins arrivassent en temps utile à la Chambre, il était temps de les voter et de clore la discussion.

C'est pour y parvenir que j'ai demandé la parole, comme rapporteur de la commission.

Avant de conclure, il faut nous mettre d'accord, car il est à désirer que notre avis arrive au Parlement avec l'adhésion de l'Académie tout entière. Or, il s'est produit jusqu'ici une telle dissidence d'opinions qu'il est indispensable, pour aboutir, de se faire des concessions réciproques. C'est ce que votre commission a pensé et elle a cru devoir donner l'exemple. A la suite de la séance dernière, elle s'est réunie de nouveau pour revoir et modifier, au besoin, les conclusions que je vous ai soumises en son nom.

L'accord n'est pas aussi difficile que pourraient le faire penser les divergences d'opinion qui se sont produites à la tribune. Au fond, nous sommes tous d'accord. Nous sommes tous convaincus de la nécessité de mettre un frein aux ravages de l'alcoolisme ; tous, nous pensons pouvoir attribuer en partie ce fléau à l'emploi de plus en plus fréquent de vins suralcoolisés avec des alcools de mauvaise qualité. Tous, nous voulons empêcher les fraudes qui se produisent, à l'abri de ces détestables pratiques; nous voulons faire en sorte qu'on puisse arrêter à la frontière ces vins étrangers de qualité inférieure et surchargés d'alcool détestable, jusqu'à la limite de la tolérance fiscale, et qui entrent en France pour y être dédoublés, pour y être mouillés, suivant l'expression commerciale, et livrés à la consommation dans les débits dont le nombre va toujours croissant. Nous sommes tellement bien d'accord que ce que je viens de dire, je l'ai copié textuellement dans le discours du dernier orateur qui a pris la parole contre la première conclusion du rapport de M. Léon Le Fort, que vous avez applaudi à si juste titre mardi dernier. Aucun des membres de l'Académie qui ont parlé dans le même sens ne désavouerait ses paroles. Nous sommes donc tous d'accord sur le but à atteindre ; nous ne différons que sur les moyens d'y parvenir.

Votre commission avait pensé que, pour couper court à toutes ces fraudes, il fallait prendre un parti radical et proscrire l'alcoolisation du vin d'une manière absolue. Elle était convaincue que, quelque étroite que soit la porte qu'on laissera entr'ouverte, elle sera encore assez large pour laisser passer des torrents de ces vins frelatés, qui viennent inonder nos débits et empoisonner nos populations. Cependant, vos adversaires ont dit : Comment, voilà un propriétaire qui se trouve en face d'une mauvaise récolte. Le soleil n'a pas doré suffisamment ses pampres ; son vin est anémique, il veut lui donner de la force et, pour cela, il sacrifie la moitié de sa récolte; il la distille et verse l'alcool qu'il en retire sur l'autre moitié : quel mal y a-t-il à ceta et pourquoi voulez-vous l'empêcher de sauver ainsi la moitié de ses produits? Mais qui ne voit que c'est là un propriétaire absolument imaginaire ?

Il n'y a pas, en France, un seul homme assez naïf, assez ennemi de ses propres intérêts, pour se livrer à une spéculation semblable, lorsqu'il peut sauver sa récolte tout entière en y ajoutant de l'alcool fourni par l'industrie.

On nous répond à cela : Mais aujourd'hui, l'industrie, grâce aux moyens dont elle dispose, peut arriver, par les distillations fractionnées, à produire des alcools purs, plus purs même que ceux qui viennent du vin. Dès lors, pourquoi empêcher le vigneron de s'en servir ? Mais c'est encore là une supposition aussi gratuite que la précédente. Les alcools sont d'autant plus chers qu'ils sont plus purs, et c'est à ceux de bas prix qu'on s'adressera tout naturellement dans la pratique.

M. Le Fort nous a donné connaissance d'une lettre de M. le président du syndicat du commerce des vins en gros de l'arrondissement de Beaune, dans laquelle il affirme qu'en Bourgogne on ne vine que certains vins faibles, délicats, pour leur permettre de supporter le transport, et que l'alcool dont on les additionne est d'excellente qualité. Je le crois très volontiers. Les vignerons de la Bourgogne se garderaient bien de gâter leurs excellents vins en y introduisant de mauvais produits; mais, encore une fois, ce ne sont pas ces vins-là que visait la commission; ce qu'elle voulait proscrire, ce sont ces mixtures sans nom, composées avec le rebut des vins d'Espagne et d'Italie, d'une

part, et avec le rebut des alcools d'Allemagne, de l'autre, qui passent la frontière après avoir été salicylés, et viennent se faire mouiller et consommer chez nous.

Pour arrêter cette fraude, nous pensions qu'il fallait couper le mal dans sa racine et proscrire le vinage d'une manière absolue.

Les discours véritablement remarquables qui ont été prononcés à la tribune, les impressions que la commission a recueillies lui ont fait penser que l'Académie ne s'associait pas tout entière à cette manière de voir et, dans un esprit de conciliation dont elle a déjà donné plus d'une preuve, elle a modifié une dernière fois ses conclusions, afin de vous les présenter sous une forme qui pût lui concilier tous les suffrages.

Voici la formule nouvelle qu'elle m'a chargé de vous soumettre :

L'Académie de médecine, se plaçant au point de l'hygiène, déclare :

1° Le vinage ou alcoolisation des vins, à l'aide d'alcool pur et ne dépassant pas deux degrés, peut être toléré; mais, en dehors de ces conditions, il doit être absolument interdit;

2° Le vinage n'est pas seulement dangereux par la quantité et souvent par la mauvaise qualité de l'extrait qu'il ajoute au vin; mais encore parce qu'il permet de pratiquer le mouillage qui est, à la fois, une fraude et une falsification;

3° Les alcools dits supérieurs augmentant considérablement les dangers des eaux-de-vie et des liqueurs, il y a lieu d'exiger que les alcools destinés à la fabrication de ces produits soient complètement purs;

4° L'Académie appelle l'attention des pouvoirs publics sur la nécessité de réduire le nombre des cabarets, de les réglementer et d'appliquer sérieusement les lois répressives de l'ivrognerie.

M. le Président : Quelqu'un demande-t-il la parole sur les conclusions définitives de la commission que l'Academie vient d'entendre?

M. Riche : Je demanderai seulement à M. le rapporteur de vouloir bien me dire comment l'on saura que l'alcool était pur et qu'il n'a été mis que 2° d'alcool dans un vin viné. Il est des vins qui contiennent normalement 6 degrés, ils en auront ainsi 8; ce ne sera pas assez; d'autres en contiennent 12 à 13, et ils n'ont pas besoin d'alcool; on leur ajoutera de même les deux degrés, et on les dédoublera.

M. Armand Gautier : Il est certain que si l'Académie désire arriver, non à une déclaration de principes, mais à une solution pratique, il faut qu'elle accepte les vins vinés; mais il faut que l'alcool nécessaire à certains vins y soit mis dans notre pays. Si nous voulons que nos vins faibles puissent être bus sans danger, il faut les laisser alcooliser faiblement, à deux degrés, par exemple.

Si vous ne voulez pas que nos vins, même alcoolisés à deux degrés, soient bus en France, beaucoup de ces vins ne pourront être conservés, et comme il faudra toujours que la consommation nationale trouve les 60 millions d'hectolitres de vin qui lui sont annuellement nécessaires, nous devrons emprunter à l'étranger les vins perdus chez nous faute d'alcoolisation suffisante, c'est-à-dire des vins suralcoolisés, non pas de deux degrés, mais jusqu'à 15°,9, limite extrême que nous imposent nos traités de commerce. Et puisqu'il nous est impossible d'empêcher ce trafic, il est préférable qu'on autorise, dans la proportion où le demande la commission, la pratique du vinage en France, où l'on pourra surveiller la nature et la quantité de l'alcool introduit dans les vins. En d'autres termes, mieux vaut viner nos vins dans une certaine limite que de nous exposer à boire des vins étrangers survinés avec des alcools inférieurs.

M. Riche demande comment l'on saura que deux ou trois degrés d'alcool auront été ajoutés à un vin. Je ne veux pas faire ici une leçon sur ce sujet délicat et entrer dans des développements nécessairement longs, mais je ferai remarquer à mon savant collègue et excellent ami qu'il existe entre le poids de l'alcool, de la glycérine et de l'extrait d'un vin des rapports tels que l'on peut faire cette détermination assez sûrement; c'est ce qu'on pratique tous les jours au Laboratoire de la préfecture de police. Je ne nie pas que ces rapports ne soient un peu arbitraires; mais lorsque le vin est

suralcoolisé au delà de deux ou trois degrés, la preuve de la suralcoolisation est possible.

M. Léon Le Fort : Au delà de 2 ou 3 degrés, on peut reconnaître facilement si l'on a ajouté de l'alcool au vin, quelle que soit la quantité d'alcool que le vin possède naturellement.

M. Riche : Je persiste à déclarer, quant à moi, qu'il est impossible de reconnaître qu'un vin n'a été viné qu'à deux degrés.

M. Vallin : Il me paraît nécessaire que la première conclusion de la commission détermine le titre total que le vin viné ne devra pas dépasser; autrement, en ajoutant deux degrés, on pourra viner à 16 degrés du vin marquant déjà 14 degrés.

M. Léon Le Fort : De tels vins ne sont pas dangereux, car ils n'entrent pas dans la consommation courante.

M. le Président : Je prie M. le rapporteur de relire la première conclusion : il serait étrange qu'elle pût prêter à une telle confusion.

M. Rochard, *rapporteur*, lit la première conclusion. (*Voir plus haut.*)

M. Armand Gautier : Je demande que les mots suivants soient ajoutés à cette conclusion : « A la condition que le degré alcoolique du vin naturel ne dépasse pas 10 degrés. »

M. Blot : Il ne faut rien faire ici qui ne soit pratique. J'entends M. Javal dire devant moi que cela importe peu dans l'espèce. Il ne faut pourtant pas laisser la porte entrebâillée aux abus, car elle ne tarderait pas à s'ouvrir toute grande.

M. Rochard : Ce que M. Javal vient de dire tout bas, je n'éprouve aucun embarras à le confirmer tout haut. L'Académie se place ici sur le domaine de l'hygiène pure; si nous en sortons, si nous voulons entrer dans le domaine de la pratique et discuter les procédés techniques, nous risquons fort de ne pas être entendus dans les milieux auxquels s'adresse l'expression de notre opinion.

Or c'est comme hygiénistes que nous proclamons bien haut que le vinage est une pratique détestable, qu'il devrait être proscrit d'une façon absolue; toutefois, nous voulons laisser aux vignerons et aux négociants honnêtes de la Bourgogne, qui sont obligés de viner des vins trop faibles pour pouvoir les conserver, la latitude de le faire dans des conditions compatibles, à la rigueur, avec les lois de l'hygiène. C'est pourquoi nous acceptons une tolérance; mais au delà, nous déclarons le vinage nuisible et nous tenons ainsi à donner des armes à l'État, pour empêcher le survinage et toutes les autres préparations que l'on fait subir aux vins hors des frontières. M. Gautier vient de nous dire qu'à 3 degrés on peut reconnaître la quantité d'alcool ajouté; or, quand on dit 2 degrés, dans la pratique c'est 2°,9 que le fisc tolère; nous sommes donc dans la limite qu'exigent la prudence et la répression d'une fraude qui n'est vraiment dangereuse à la santé qu'au delà.

Plusieurs membres : Aux voix!

M. le Président : Que l'Académie me permette de mettre un peu d'ordre dans cette discussion. Nous nous trouvons en préseuce : 1° des nouvelles conclusions de la commission; 2° d'un amendement de M. Léon Le Fort; 3° de plusieurs amendements et d'une proposition additionnelle de M. Vallin; 4° d'un amendement de M. Riche, et 5° d'une contre-proposition de M. Gallard.

M. Léon Le Fort se déclare-t-il satisfait par la nouvelle rédaction de la commission?

M. Léon Le Fort : Parfaitement. Je retire mon amendement.

M. le Président : En est-il de même pour M. Vallin?

M. Vallin : Je retire également mon amendement.

M. le Président : La rédaction de la commission me paraît devoir également satisfaire M. Riche.

M. Riche : Je suis, en effet, satisfait de cette rédaction, dans les conditions où elle est présentée. Toutefois je tiens à dire que si, dans quelques jours, M. le Ministre demandait à l'Académie comment l'on peut reconnaître que l'alcoolisation d'un vin n'a été augmentée que de deux degrés et qu'elle a été réalisée uniquement avec de l'alcool pur, l'Académie serait fort embarrassée. Je désirerais, quant à moi, ne pas faire partie de la commission chargée de répondre à cette question.

Mais, du moment qu'il est entendu, comme vient de le dire M. le rapporteur, que l'Académie n'a pas à s'occuper du côté pratique de la question, et que nous devons nous borner à planer au-dessus de semblables préoccupations, j'aurais mauvaise grâce à ne pas me contenter de son texte.

M. le Président : M. Riche est trop modeste et fait trop bon marché des lumières dont il pourra souvent éclairer nos discussions. Je lui ferai remarquer cependant que ce n'est pas une addition de 2 degrés, mais bien de 3 ou 4 degrés et plus d'alcool, qu'il s'agira de reconnaître dans la pratique.

M. Armand Gautier vient de dire que les rapports respectifs des éléments constituants du vin permettent de faire cette détermination.

M. Armand Gautier : Certainement, on le fait tous les jours au Laboratoire de la préfecture de police, et j'ai donné diverses règles qui permettent, dans presque tous les cas, de faire la preuve de l'alcoolisation.

M. le Président : Je prie M. Gallard de dire à l'Académie s'il maintient sa contre-proposition.

M. Gallard : Tout a été déjà dit et excellemment dit, surtout par mes savants contradicteurs, dans cette discussion; aussi n'ai-je pas l'intention de faire un troisième discours.

D'ailleurs, je ne saurais plus être aussi hostile aux nouvelles conclusions de la commission — dont nous venons d'entendre la quatrième formule, — que je l'étais à la première et à la seconde. En effet, elle a d'abord prétendu que l'addition d'alcool *même pur* était nuisible, et aujourd'hui elle conseille d'ajouter, dans de certaines conditions, au vin de l'alcool en petite quantité. C'est là une concession capitale dont je la remercie pour ma part. Mais où je cesse d'être d'accord avec elle, c'est sur la détermination de cette quantité; et, m'appuyant sur la grande autorité de M. Riche, je ne saurais admettre, avec elle, que l'on puisse indifféremment ajouter à un vin contenant une quantité quelconque d'alcool 2, 3, 4 degrés, aussi bien à un vin qui en a 16 naturellement qu'à un vin auquel la nature en a donné 5 ou 6 seulement, car la chimie ne nous donne aucun moyen de reconnaître si cette alcoolisation est naturelle ou artificielle. C'est là, à mon sens, le vice capital des conclusions de la commission, et c'est pourquoi je lui demande d'autoriser le vinage purement et simplement, puisqu'elle reconnaît qu'il n'est pas nuisible. Aussi j'ai l'honneur de proposer la rédaction suivante, qui me paraît avoir le grand mérite de rattacher notre discussion actuelle à celle de 1870 :

« L'Académie, se plaçant, comme en 1870, au point de vue exclusif de l'hygiène, est toujours d'avis que le *vinage*, consistant dans l'addition à un vin naturel d'une certaine qnantité *d'alcool parfaitement pur*, est une opération qui n'expose à aucun danger la santé du consommateur, si la quantité d'alcool ajouté ne donne pas aux vins ainsi traités une force alcoolique supérieure à celle des vins naturels. »

M. Dujardin-Beaumetz : Il nous est impossible de nous associer à cette proposition.

— La proposition de M. Gallard recueille trois suffrages.

M. le Président : Je vais mettre aux voix la première conclusion proposée par la commission.

M. Armand Gautier : Je propose de libeller ainsi qu'il suit les premiers mots de cette conclusion : Le vinage ou alcoolisation des vins « *marquant moins de* 10 *degrés* », etc.

Plusieurs membres : Appuyé !

M. Chatin : A 10 degrés, on n'a pas besoin de viner.

M. Léon Le Fort : Je m'oppose à cette modification de la première conclusion, car elle nous fait sortir de notre rôle. Il peut très bien se faire qu'un vin marque 10 degrés et que cependant il soit nécessaire, pour sa conservation, de lui ajouter une certaine quantité d'alcool. N'édictons pas de prescriptions qui peuvent aller à l'encontre du but que nous poursuivons.

M. le Président : Je vais mettre aux voix l'addition proposée par M. Armand Gautier.

— Cette addition, mise aux voix, est décidée par 19 voix contre 15.

M. Ernest Besnier : Je ferai observer que ce point n'a pas été discuté par l'Académie.

M. Brouardel : Je demande que l'observation de M. Besnier soit inscrite au procès-verbal.

M. le Président : Je vais mettre aux voix la rédaction primitive de la commission.

M. Alphonse Guérin : L'addition proposée par M. Armand Gautier est et doit demeurer adoptée.

M. le Président : L'Académie est souveraine et l'observation présentée par M. Besnier est très justifiée.

M. Armand Gautier : M. Besnier soutient, je crois, à tort, que la nécessité de ne pas alcooliser les vins naturellement riches en alcool n'a pas été étudiée par l'Académie. Au cours de la discussion qui a eu lieu dans les précédentes séances, ce côté de la question a été examiné, et M. Vallin a fait remarquer tout à l'heure qu'il était inutile de viner des vins déjà naturellement riches en alcool.

M. Léon Le Fort : L'Académie n'a pas discuté ce point. Il soulève l'examen de procédés de fabrication dont nous n'avons pas à nous occuper. Ainsi, il peut se faire, par exemple, que des vins faits, mais menaçant de tourner, aient besoin d'être vinés ; nous n'en savons rien et n'avons pas à envisager de tels détails.

M. Ernest Besnier : Je persiste à demander qu'il soit consigné dans le *Bulletin* que l'addition proposée par l'Académie, et qu'elle vient de voter, n'avait pas été discutée par elle.

M. Brouardel : Jusqu'en 1864, cinq départements du Midi seulement avaient le privilège de viner, et ils vinaient des vins du Centre avec leurs vins à 16°. Ce ne sont pas seulement les vins faibles qu'on alcoolise dans certains cas, et si l'on demande la liberté du vinage, c'est afin de pouvoir user de cette pratique dans tous les cas, même dans ceux où nous sommes tous d'accord ici pour trouver un véritable danger. J'estime, en conséquence, que nous ne devons à aucun prix nous préoccuper de l'opportunité du vinage pour tel ou tel vin en particulier. Et, puisque ce côté de la question n'a pas été examiné en réalité dans le cours de la discussion, je me joins à M. Besnier pour demander qu'il soit fait mention de ce fait au *Bulletin*.

M. Gallard : Qu'on supprime alors les deux degrés tolérés par la commission !

M. Dujardin-Beaumetz : Jamais !

M. le Président relit la conclusion primitive de la commission.

M. Alphonse Guérin : L'Académie a adopté l'addition proposée par M. Gautier ; elle ne peut revenir sur un vote qu'elle vient d'émettre à l'instant.

M. le Secrétaire perpétuel : Que devient le vote que l'Académie vient d'émettre? Sera-t-il non avenu, si cette conclusion mise aux voix est adoptée ? Je pense qu'il conviendrait, l'Académie étant mieux informée en ce moment, de la consulter de nouveau sur le point spécial visé par M. Armand Gautier dans sa proposition.

M. Bucquoy : L'Académie ne fait qu'appuyer cet amendement.

M. le Secrétaire perpétuel : Pardon, elle l'a voté.

M. le Président : Parfaitement. Mais ce n'est pas une question de procédure qui doit nous arrêter. Pour plus de clarté et afin d'éviter tout malentendu, je vais mettre aux voix une seconde fois la proposition de M. Gautier.

— La proposition de M. Armand Gautier, mise de nouveau aux voix, est rejetée par 24 voix contre 20.

— La première conclusion de la commission, mise aux voix, est adoptée. 2 membres votent contre.

— La deuxième conclusion de la commission, mise aux voix, est adoptée sans opposition.

M. le Président : Je mets aux voix la troisième conclusion de la commission.

M. Hardy : A-t-on les moyens de s'assurer que les alcools ajoutés aux vins naturels sont purs?

M. le Président : Les chimistes l'ont amplement déclaré.

M. Chatin : Cela regarde l'administration.

M. Hardy : J'entends près de moi deux chimistes déclarer qu'ils ne sauraient pas les reconnaître. Il importe que l'Académie soit fixée à cet égard; la chose en vaut bien la peine.

M. Jungfleisch : Je déclare que dans le vin viné.....

Plusieurs membres : Il ne s'agit plus de vin; la question a été entendue tout à l'heure. Il s'agit des eaux-de-vie et des liqueurs.

— La troisième conclusion de la commission, mise aux voix, est adoptée sans opposition.

M. le Président : Je mets aux voix la quatrième et dernière conclusion de la commission.

M. Vidal : Le texte de la commission ne me paraît pas rappeler assez nettement la gravité de la question, telle que l'exposait si bien le rapport, de même que le péril social que présente l'extension des cabarets. Aussi je propose de lui substituer la rédaction suivante : « L'Académie, constatant l'extension rapidement croissante des maladies engendrées par l'alcoolisme, appelle l'attention des pouvoirs publics sur ce péril social. »

M. le Président : La discussion tout entière me paraît répondre au désir exprimé par M. Vidal et l'Académie est fondée à le dire.

M. Legouest : L'Académie est-elle fondée à dire au gouvernement d'appliquer la législation sur l'ivrognerie?

M. Rochard, *rapporteur :* Ce n'est qu'un vœu.

M. Léon Le Fort : Je demande que les mots : « débits de boissons », terme plus général, soient substitués à celui de « cabarets ».

— Cette proposition, mise aux voix, est adoptée sans opposition.

M. Larrey : Au lieu de dire que l'Académie « appelle l'attention des pouvoirs publics », ne serait-il pas préférable de dire qu'elle « ne peut qu'exprimer ce vœu »? En parlant ainsi, l'Académie resterait mieux dans son rôle et ne paraîtrait pas vouloir imposer son opinion aux pouvoirs publics.

M. le Président : La distinction me paraît bien subtile entre ces deux expressions. L'Académie n'impose rien en appelant simplement l'attention des pouvoirs publics.

La quatrième conclusion de la conclusion, mise aux voix, est adoptée sans opposition, avec la modification proposée par M. Léon Le Fort.

— En conséquence : *L'Académie de médecine, se plaçant au point de vue de l'hygiène, déclare :*

1° *Que le vinage ou alcoolisation des vins, à l'aide d'alcool pur et ne dépassant pas deux degrés, peut être toléré; mais, en dehors de ces conditions, il doit être absolument interdit;*
2° *Le vinage n'est pas seulement dangereux par la quantité et souvent par la mauvaise qualité de l'alcool qu'il ajoute au vin, mais encore parce qu'il permet le mouillage, qui est, à la fois, une fraude et une falsification;*
3° *Les alcools dits supérieurs augmentant considérablement les dangers des eaux-de-vie et des liqueurs, il y a lieu d'exiger que les alcools destinés à la fabrication de ces produits soient complètement purs;*
4° *L'Académie appelle l'attention des pouvoirs publics sur la nécessité de réduire le nombre des débits de boissons, de les réglementer et d'appliquer sérieusement les lois répressives de l'ivrognerie.*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 novembre. — M. le Secrétaire perpétuel donne lecture des lettres suivantes, qui lui ont été adressées par M. le président du conseil des ministres.

« Monsieur le Secrétaire perpétuel,

« J'ai la douloureuse mission de vous annoncer la mort de notre collègue M. Paul Bert.

« L'Académie des sciences s'associera, j'en suis convaincu, aux regrets de la France entière, en apprenant la perte d'un de ses membres les plus éminents, qui, dans les hautes fonctions où l'avait appelé la confiance de M. le Président de la République, considérait toujours comme son apanage le plus précieux le titre de membre de l'Institut.

« Agréez, Monsieur le Secrétaire perpétuel, les assurances de ma haute considération.

« Ch. de Freycinet. »

« Paris, le 15 novembre 1886.

« Mon cher Confrère,

« Je comptais me rendre à l'Institut aujourd'hui pour dire quelques mots sur notre regretté Paul Bert. J'en suis malheureusement empêché par la discussion du budget, qui nécessite ma présence à la Chambre à ce même moment. Je vous prierai de faire savoir le motif qui me tient éloigné de l'Académie dans cette triste circonstance.

« Votre tout dévoué,

« Ch. de Freycinet. »

M. le Président se lève et prononce les paroles suivantes :

« Messieurs,

« L'Académie connaît déjà le nouveau deuil qui l'afflige : je n'ai donc pas la douloureuse mission de vous l'annoncer. Il me reste cependant un devoir à remplir : votre Président doit être l'interprète de vos regrets. M. Paul Bert est mort au Tonkin, dans l'exercice de ses importantes fonctions, sur un champ de bataille dont il n'ignorait pas les dangers. Vous ne pouvez avoir oublié la tristesse émue de ses adieux : il semblait qu'il eût le pressentiment du sort qui l'attendait dans ces contrées lointaines.

« Quelque intérêt que pût offrir la mission confiée à notre confrère, nous aurions peut-être le droit de nous plaindre que la politique soit venue disputer à la physiologie ces heures déjà comptées qui appartenaient à d'autres devoirs. La science, de sa nature, est jalouse : elle n'admet guère les affections partagées. J'ai la confiance, messieurs,

de répondre à votre pensée, de parler avec votre assentiment le plus complet, quand j'affirme que les remarquables travaux de M. Paul Bert auraient amplement suffi à préserver et à honorer sa mémoire.

« Nul n'en pourra douter après avoir entendu la voix autorisée de notre éminent secrétaire perpétuel, M. Vulpian, à qui je m'empresse de laisser la parole. »

— M. Vulpian s'exprime comme il suit :

« Il y quelques mois à peine, au moment où M. Paul Bert allait partir pour remplir la mission que lui avait confiée le Gouvernement, il nous faisait part de ses projets et nous adressait des adieux où se manifestaient son respect et son affection pour l'Académie. Qui de nous pouvait soupçonner alors que nous ne le verrions plus? Les atteintes incessantes d'un climat pernicieux, au milieu d'un travail sans trêve, ont miné sa robuste constitution : la maladie l'a trouvé sans résistance et l'a tué.

« Ce n'est pas le moment de retracer la vie scientifique de M. Paul Bert. Les travaux qui lui ont ouvert les portes de l'Académie sont surtout ceux qu'il a consacrés à la physiologie. Ses études de physiologie générale au moyen de la greffe et de la transplantation des parties d'un animal sur un animal de la même espèce ou d'une autre espèce; ses investigations sur la physiologie de la seiche, sur les mouvements de la sensitive, sur l'action de la lumière sur les êtres vivants; ses belles leçons sur la physiologie de la respiration; ses admirables recherches relatives à l'influence exercée sur l'homme, sur les animaux, sur les végétaux, sur les ferments, par l'augmentation ou la diminution de pression, soit de l'air atmosphérique, soit de l'acide carbonique, soit de l'oxygène, recherches qui lui ont fait décerner le grand prix biennal, lui assignent un des premiers rangs parmi les physiologistes de notre temps. Ses vues sur la physiologie des anesthésiques, ses essais pour rendre absolument inoffensive l'inhalation soit du protoxyde d'azote, soit du chloroforme, ont encore accru sa renommée.

« M. Bert était doué d'une des intelligences les plus ouvertes qui se puissent rencontrer, et sa prodigieuse facilité de travail lui permettait de mener de front plusieurs tâches. La plupart de ses recherches ont été entreprises et menées à bonne fin pendant qu'il paraissait se livrer tout entier à des labeurs d'un autre genre. Que ne pouvions-nous donc attendre encore de son infatigable activité? Au milieu des difficultés contre lesquelles il avait à lutter en Extrême-Orient, il se proposait d'organiser et de diriger une expédition scientifique qui eût rapporté en France de précieuses collections.

« Notre confrère est mort pour la patrie; quelle fin glorieuse! mais pour l'Académie et pour la science, quel lamentable événement! »

Sur la proposition de M. le Président, adoptée par l'Académie, la séance sera levée en signe de deuil après le dépouillement de la correspondance.

— M. Mouchez dépose sur le bureau de l'Académie les observations des petites planètes, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris pendant le deuxième trimestre de l'année 1886.

— Recherches sur les phosphates, par M. Berthelot.

« En poursuivant l'étude des équilibres entre l'ammoniaque et la magnésie, vis-à-vis de l'acide phosphorique, j'ai été conduit à reprendre l'examen des phosphates, sels des plus intéressants pour la mécanique chimique, à cause de la polybasicité de l'acide phosphorique et du caractère dissemblable que présentent les trois degrés successifs de sa saturation par les bases : qu'il me soit permis de rappeler à cet égard nos recherches faites en commun avec M. Louguinine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 23; 1876), la vérification de cette triple limite de saturation par les réactions des matières colorantes, d'après M. Joly et M. Engel, et la théorie thermique que j'en ai donnée (même Recueil, 6e série, t. VI, p. 506). Voici de nouvelles observations relatives aux doubles décompositions, lesquelles révèlent dans les phosphates tribasiques insolubles l'existence de deux états distincts : l'un colloïdal, amorphe, instable, répondant à la constitution multiple des phosphates solubles; l'autre cristallisé, stable, dans lequel les trois équivalents basiques semblent au contraire jouer le même rôle. »

Suit le nouveau travail de l'auteur faisant six pages du *Compte rendu* dont voici le résumé textuel.

« En résumé : 1° les phospates alcalino-terreux insolubles, obtenus par double décomposition au moyen du phosphate de soude tribasique, sont susceptibles de plusieurs états distincts : l'un colloïdal, gélatineux, renfermant une grande quantité d'eau retenue par le sel proprement dit ; l'autre cristallisé, renfermant aussi de l'eau combinée, mais en moindre proportion ;

« 2° La formation du phosphate colloïdal est accompagnée par une absorption de chaleur, suivie d'un dégagement très considérable, qui répond à la fois à la cristallisation et aux changements survenus dans l'état de combinaison de l'acide avec la base, et du sel résultant avec l'eau ;

« 3° Les chiffres observés permettent de préciser davantage. En effet, les chaleurs de formation de phosphate précipité, dans l'état initial : soit + 34,2 pour la baryte, + 32,7 pour la strontiane, + 32,0 pour la chaux, + 28,9 pour la magnésie, etc., correspondent avec la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique dissous, soit + 33,6 : les écarts sont de l'ordre de grandeur de ceux qui existent entre les chaleurs de neutralisation pour les sels solubles, les chlorures par exemple, des mêmes métaux. On est donc conduit à admettre que l'état initial du précipité colloïdal répond jusqu'à un certain point à celui du sel soluble dont il dérive : on observe ici cette tendance initiale des systèmes en transformation à la conservation du type moléculaire, tendance que j'ai eu l'occasion de constater plus d'une fois, par exemple dans la précipitation de l'iodure et du bromure d'argent (*Annales de Chimie*, 5e série, t. XXIX, p. 276) ;

« 4° Cependant le nouveau phosphate, tout en restant dans le même type, peut se trouver dissocié avec mise en liberté de base, en proportion supérieure à celle qui était libre dans le phosphate trisodique. De là une absorption de chaleur, nulle pour le sel barytique, la baryte étant à peu près comparable aux alcalis proprement dits, mais particulièrement sensible avec les sels de magnésie, plus faciles à dissocier. Cette première absorption de chaleur s'explique de la même manière que celle que l'on observe avec le chlorhydrate d'ammoniaque et les phosphates solubles ;

« 5° Dans le phosphate trisodique dissocié, le troisième et même le deuxième équivalent de base sont combinés moins intimement que le premier, parce qu'ils répondent à une fonction chimique différente et sont en partie séparables de l'acide par l'action décomposante du dissolvant. Il en est sans doute de même pour les phosphates terreux, dans le premier moment. Cette diversité de fonction et cet état imparfait de combinaison de la base concourent à maintenir le corps à l'état colloïdal. D'après ses propriétés et son étude microscopique, un tel état ne saurait être confondu avec celui d'un simple mélange mécanique des phosphates bibasiques ou tribasiques cristallisés avec la base terreuse, également cristallisée, qui se précipite simultanément. Le fait même de l'entraînement dans le précipité d'une dose de base supérieure à trois équivalents, pendant la saturation de l'acide phosphorique par un excès de terres alcalines (*Annales de Chimie*, 5e série, t. IX, p. 35) montre également qu'il ne s'agit ici ni d'un mélange mécanique, ni d'une combinaison tribasique normale. Ce sont en réalité des composés répondant par leurs degrés supérieurs à une fonction polyalcoolique de l'acide phosphorique, plutôt qu'à la fonction acide.

« 6° Mais la combinaison de l'acide avec ces derniers équivalents de base dans le précipité change bientôt de caractère ; elle devient plus intime, la saturation alcoolique se changeant en une saturation nouvelle, de l'ordre de celle des acides tribasiques normaux : c'est ce que montrent la grandeur et la valeur numérique même du nouveau dégagement de chaleur. S'il ne s'agissait que du passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé et de la fixation de l'eau de cristallisation, les effets thermiques seraient bien moindres, d'après toutes les mesures connues, relatives aux faits de ce genre ; je me bornerai à rappeler celles des phosphates bibasiques relatées dans la Note présente : la dose d'eau combinée diminue d'ailleurs pendant le passage de l'état colloïdal à l'état

cristallisé. Au contraire, il se dégage + 16 calories dans la cristallisation des phosphates tribarytique et tristrontianique, + 13 calories dans celle du composé trimagnésique. Par suite la chaleur totale de formation de ces sels devient sensiblement triple de celle des composés normaux monobasiques, c'est-à-dire que leur triple basicité devient pareille dans tous ses degrés : le système tend ainsi vers une stabilité définitive, répondant comme toujours au maximum thermique. »

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui désigner deux candidats pour la chaire de pathologie comparée, vacante au Muséum d'histoire naturelle par suite du décès de M. *Bouley*.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° La 3e édition du « Traité élémentaire de chimie organique » de MM. *M. Berthelot* et *E. Jungfleisch*;

2° La 9e édition du « Traité élémentaire de chimie » de M. *L. Troost*;

3° Une brochure de M. *L. Ranvier*, portant pour titre : « Étude anatomique des glandes connues sous les noms de *sous-maxillaires* et *sublinguales* chez les mammifères. »

— Observations de la comète de Winnecke. Note de M. L. Cruls.

— Sur le théorème d'Abel. Note de M. G. Humbert, présentée par M. Jordan.

— Sur l'écoulement d'un gaz qui pénètre dans un récipient de capacité limitée. Note de M. Hugoniot, présentée par M. Haton de la Goupillière et suivie d'observations sur ce travail très intéressant.

— Sur la variation du champ magnétique produite par un électro-aimant. Note de M. Leduc, présentée par M. Lippmann.

— Sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des diélectriques. Relation entre la conductibilité et le pouvoir absorbant. Note de M. J. Curie, présentée par M. Lippmann.

— Sur la vitesse de dissociation. Note de M. H. Lescoeur, présentée par M. Troost.

« I. Beaucoup de chimistes ont pensé, principalement en vue de l'étude des hydrates salins, à mesurer la vitesse avec laquelle ces composés se dissocient à une température fixe. Lorsque, par les progrès de l'efflorescence, un hydrate est totalement décomposé en une autre combinaison contenant moins d'eau et possédant une tension nouvelle, l'allure de la dissociation change brusquement, et l'observateur est averti de l'existence d'un nouveau composé.

« Je signalerai la détermination par cette méthode des divers sels acides qui se forment dans la dissociation de l'acétate acide de M. Berthelot $C^4H^3NaO^4, 2C^4H^4O^4$.

« Ce composé est abandonné sous une petite cloche en présence d'un excès de chaux sodée, à la température uniforme de 100°. On mesure le perte de poids p pendant un intervalle de temps t. La dissociation, pendant l'unité de temps, ou la *vitesse moyenne de dissociation* pour la période considérée est $\frac{p}{t}$

« En résumé, les considérations tirées de la *vitesse de dissociation* fournissent des renseignements précieux au point de vue de l'existence des hydrates et des composés analogues; mais elles ne peuvent donner aucune indication absolue ou relative sur la valeur des tensions de dissociation. La *vitesse de dissociation*, en effet, est non seulement une fonction de la tension de dissociation, mais dépend aussi de l'état physique des corps, élément qui échappe à toute mesure. »

— Sur quelques lois de la combinaison chimique. Note de MM. de Landero et Raoul Prieto, présentée par M. Berthelot. — « Nous avons considéré la combinaison chimique comme étant produite par un choc entre les particules des éléments formant un composé. Nous supposons que les particules de chaque élément sont en mouvement avec une certaine vitesse et que cette vitesse est une constante caractéristique de chaque corps. La perte d'énergie ou de force vive due au choc entre des particules non élastiques est

considérée par nous comme l'équivalent de la quantité de chaleur dégagée par la combinaison. »

Suit le développement de ces considérations.

— Sur quelques particularités historiques des mollusques acéphales. Note de M. Louis Roule, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur le système nerveux typique des mollusqnes otinobranches. Note de M. E.-L. Bouvier, présentée par M. de Quatrefages.

— Du platyrhinisme chez un groupe de singes africains. Note de M. A.-T. de Rochebrune, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Recherches expérimentales sur la synthèse des lichens dans un milieu privé de germes, par M. Gaston Bonnier, présentée par M. Duchartre.

— Faune des oiseaux trouvés dans les grottes de Menton (Italie). Note de M. Émile Rivière, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur les échinides jurassiques de la Lorraine. Note de M. G. Cotteau, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Étude sur la physiologie de la respiration des chanteurs. Note de M. Anatole Piltan.

« J'ai pris des tracés de chanteurs exercés et non exercés dans différents laboratoires, et notamment dans ceux de MM. Paul Bert et Marey, et j'ai constaté que la qualité de la voix était inhérente au type expiratoire (inconscient ou acquis par une éducation spéciale) adopté par le sujet.

« 1° Le diaphragme peut rester immobile ou se relever en subissant, par l'intermédiaire des viscères, le mouvement de contraction des muscles abdominaux; 2° agir comme muscle inspirateur.

« Dans le premier cas, l'inspiration s'étant produite par un mouvement d'élévation des côtes, le diaphragme restant au repos, l'expiration se traduit par un mouvement d'abaissement des côtes, le diaphragme passif. Les viscères abdominaux ne subissent aucune compression. La capacité pulmonaire est faible; la voix manque totalement d'ampleur et d'intensité. Pour obtenir une action expiratrice plus forte, il est nécessaire que les viscères comprimés par les muscles abdominaux soulèvent la voûte du diaphragme. Cette action est d'autant plus intense que la pression dans l'abdomen a été plus grande dans l'inspiration.

« Ce type expiratoire a deux inconvénients : 1° il détermine une énorme pression sous-glottique, dont la conséquence immédiate est de laisser échapper, à travers la glotte, de l'air non employé à la production du son; 2° il provoque l'élévation du larynx, la contraction du pharynx et occasionne ainsi l'étranglement du son.

« Dans le second cas, le diaphragme, en continuant à se contracter pendant l'expiration, diminue sa courbure, produit une action inspiratrice sur l'air contenu dans les poumons, contre-balance le mouvement d'affaissement du thorax et contribue ainsi à établir un équilibre entre les forces expiratrices et inspiratrices dont la résultante a pour effet de ne débiter que peu d'air, d'une façon égale et sous une très faible pression. C'est ainsi qu'un bon chanteur peut tenir un ou plusieurs sons, articulés ou non, à toutes les hauteurs de son échelle vocale pendant trente ou trente-cinq secondes.

« Des tracés ont été pris à l'aide d'explorateurs placés, l'un au sternum, l'autre à l'ombilic, et aussi à l'aide de mon laryngographe appliqué sur l'intervalle crico-thyroïdien. J'ai contrôlé leur valeur par l'emploi simultané d'un spiromètre relié à un manomètre à air libre. J'ai pu constater ainsi : que la moyenne de la capacité pulmonaire chez l'homme est de 3 lit. 5 à 4 litres, et chez la femme de 2 lit. 5 à 3 litres; 2° que le plus grand nombre de litres d'air introduits dans les poumons ne détermine pas la meilleure voix; 3° que le mode d'expiration seul règle le débit de l'air à la glotte.

« Je recherchai quelle pouvait être la pression sous-glottique dans l'émission de la voix. Je fis des expériences sur des trachéotomisés ayant un peu de voix, et je trouvai

que leur pression sous-glottique s'élevait à $0^{m},04$ de mercure pour un *fa* du médium et à $0^{m},08$ pour l'octave supérieure. J'en conclus : 1° que cette pression énorme est attribuable à la béance constante de leur glotte malade; 2° que, en conséquence, cette pression augmente chez eux en raison de la hauteur du son. La durée de leur expiration n'étant que de six à sept secondes, leur débit d'air d'environ 4 litres et l'intensité du son très faible, j'en conclus : 1° que l'air qu'ils expulsaient n'était pas entièrement divisé et brisé à la glotte, qu'une certaine quantité sous une pression mal contenue passait à travers leur glotte ouverte; 2° que des résultats analogues m'avaient été donnés par des sujets, hommes et femmes, non trachéotomisés, et dont les cordes vocales étaient cependant en bon état, quand, dans l'expiration vocale, le diaphragme était soulevé par les viscères abdominaux sous l'action des muscles des parois abdominales.

« Je cherchai à comparer la pression sous-glottique avec celle d'un orgue. M. Cavaillé-Coll m'apprit que la pression doit être égale pour tous les tuyaux et qu'elle correspond à $0^{m},01$ de mercure. Rien n'est plus important que de régler cette pression; en la diminuant, on diminue l'intensité du son; en la diminuant encore un peu, on rend l'orgue muet; en l'augmentant un peu, on en augmente l'intensité; en l'augmentant encore un peu, on enroue ou l'on fait octavier les tuyaux ; en l'augmentant davantage, on n'obtient plus de son du tout. En changeant l'équilibre de la pression, on n'obtient que des sons tremblotants ou d'une mauvaise qualité, car leurs vibrations ne peuvent être régulières et périodiques.

« Avec la soufflerie humaine, qui n'est pas continue, les choses se passent cependant d'une façon analogue, selon que nous augmentons ou diminuons la pression sous-glottique.

« Un beau son est en raison inverse de la vitesse de l'air au manomètre. Et la preuve, c'est qu'un trachéotomisé produit un mauvais son en six secondes, et qu'un bon chanteur met trente secondes à en produire un beau, c'est-à-dire cinq fois plus de temps à débiter la même quantité d'air. De plus, le trachéotomisé exerce une pression de $0^{m},04$ de mercure pour produire ses meilleures notes. Or, comme la pression détermine la vitesse de l'air, il n'est pas douteux que, s'il exerçait une pression quatre fois moindre, il obtiendrait une vitesse quatre fois plus lente, soit $6 \times 4 = 24$ secondes, et il aurait encore un désavantage sur le bon chanteur.

« Je couclus : 1° que la pression sous-glottique, dans des conditions normales, ne doit pas égaler celle de l'orgue et ne doit pas atteindre $0^{m},01$ de mercure; 2° que la plus grande hauteur des sons ne doit pas être obtenue par un plus grand appel de souffle, et c'est ce qui explique la possibilité qu'ont tous les bons chanteurs de chanter longtemps, sans effort apparent et sans fatigue. Dans le larynx humain, les cordes vocales jouent le rôle d'anches membraneuses et laissent entre elles une fente en rapport avec la nature du registre et la hauteur du son. Elles ont l'avantage sur les anches artificielles de pouvoir rapidement et sûrement modifier, avec le secours de l'oreille, leur tension et leur forme.

« J'ai essayé de faire adopter à des chanteurs doués d'une voix défectueuse la respiration des bons chanteurs, et j'ai constaté : 1° que leurs mouvements respiratoires sont absolument sous la dépendance de la volonté; 2° que l'appareil sus-laryngien ne forme pas le son : il le modifie seulement; 3° que le chant peut être désormais considéré comme une gymnastique de la respiration.

« Une belle voix est le résultat d'un équilibre parfait entre une faible pression d'air sous-glottique et la tension passive des cordes vocales au moment de l'expiration. »

— Études bactériologiques sur les arthropodes, par M. Balbiani.

A 3 heures 3/4, après le dépouillement de la correspondance, la séance publique est levée en signe de deuil et l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 22 novembre 1886. — Notice sur M. L.-R. Tulasne, par M. Ed. Bornet. — En sa qualité de successeur de M. Tulasne dans la section de botanique, M. Ed. Bornet a publié une notice sur le digne et honoré savant qu'il a remplacé.

— Sur le phosphate ammoniaco-magnésien. Note de M. Berthelot. — « J'ai défini dans mes précédentes communications l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens, avec formation d'une base complexe, comparable aux alcalis les plus puissants, et j'ai établi par des mesures thermiques l'existence de deux états successifs, colloïdal et cristallisé, pour les phosphates terreux, spécialement pour le phosphate de magnésie; je vais poursuivre cette étude sur le phosphate double ammoniaco-magnésien et préciser les conditions de la formation de ce composé dans l'analyse chimique. »

Une série d'analyses et de constatations thermo-chimiques assez difficiles à faire comprendre sans mettre ces réactions sous les yeux du lecteur, et qui n'occupent pas moins de trois pages du *Compte rendu*, est terminée par cette conclusion du sagace et ingénieux chimiste :

« L'ensemble de ces observations thermo-chimiques jette un jour nouveau sur les conditions qu'il convient d'observer dans les dosages des phosphates, des sels magnésiens et de l'ammoniaque par analyse chimique, et il rattache ces conditions, jusqu'ici purement empiriques, à des notions générales de la mécanique moléculaire. »

— La grotte de Montgaudier. Note de M. Albert Gaudry.

« Il y a quelques semaines, j'ai présenté à l'Académie un bâton de commandement, orné de remarquables gravures, qui avait été trouvé par M. Eugène Paignon dans la grotte de Montgaudier (Charente) et avait été donné par lui au Muséum avec beaucoup d'autres objets recueillis en même temps. J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie de la visite que je viens de faire à Montgaudier.

« Lors de mon arrivée à Montgaudier, je priai M. Paignon de faire creuser par ses ouvriers dans la prolongation de la couche où il avait trouvé son bâton de commandement. On découvrit alors devant M. Paignon et moi : deux morceaux d'ivoire avec des gravures, une côte d'aurochs également travaillée, de nombreux éclats de silex dont plusieurs ont été retouchés, des restes de *felis spelœus*, d'*hyœna spelœa*, d'*ursus spelœus* (grande et petite race), d'un autre ours moins trapu et plus voisin de l'ours actuel, de loup, de *bison priscus*, de renne, de *cervus canadensis*, de sanglier, de cheval et de *rhinoceros tichorhinus*. Bien que j'aie manié chez M. Paignon plusieurs milliers de fragments osseux, je n'ai pas reconnu un seul os de mammouth, sauf des morceaux d'ivoire travaillés. Mais M. de Bodard de Ferrière m'a montré deux molaires d'un petit mammouth qu'il a trouvées à peu de distance de Montgaudier, dans la grotte de la Chaise, à un niveau qui paraît le même; elles étaient associées avec les débris de l'*ursus spelœus*, de l'*hyœna spelœa*, du *felis spelœus*, du *rhinoceros tichorhinus* et d'un énorme *cervus canadensis*; d'ailleurs, M. Massénat a recueilli de semblables molaires d'*elephas primigenius* jusque dans les couches de Laugerie, qui appartiennent au magdalénien.

« Ainsi, le bâton de commandement découvert par M. Paignon remonte au temps où régnaient encore les animaux caractéristiques de l'époque quaternaire. La paléontologie offre à nos esprits un noble spectacle quand elle nous montre nos aïeux petits comme nous le sommes, chétifs, mal armés, devenant vainqueurs des grands lions des cavernes, des grands ours, des grandes hyènes, des grands aurochs, des mammouths, des *rhinoceros tichorinus*. Il est curieux d'apprendre qu'en ces temps de lutte pour la vie il y avait déjà des artistes. »

— La glycose, le glycogène, la glycogénie, en rapport avec la production de la chaleur et du travail mécanique dans l'économie animale. Première étude : calorification dans les organes en repos, par M. A. Chauveau et Kaufmann. — « Il y a trente ans, je prenais part au mouvement de recherches provoquées par la belle découverte de Claude Bernard sur la glycogénie hépatique. A cette époque, je communiquais à l'Académie les premiers travaux tendant à établir le rôle important que jouent, dans la production de la chaleur, la destruction incessante du sucre contenu dans le sang et son renouvellement non moins incessant. Depuis lors, j'ai continué à m'occuper des rapports qui peuvent exister entre la fonction glycogénique d'une part, la production de la chaleur et le travail musculaire d'autre part. Dans les trois dernières années qui viennent de s'écouler,

j'ai institué, avec le concours de M. Kaufmann, mon assistant au laboratoire de physiologie de l'École vétérinaire de Lyon, plusieurs séries d'expériences sur cet important sujet. Aujourd'hui, je crois être en mesure de formuler avec toute la certitude désirable les conclusions qui affirment le rôle prépondérant rempli par la glycose du sang dans les combustions organiques, source de la chaleur animale et du travail musculaire. Je vais exposer méthodiquement les faits principaux sur lesquels s'appuient ces conclusions. »

Suivent six pages du *Compte rendu* contenant un résumé de ces recherches.

— Quelques remarques sur la détermination des valeurs moyennes, par M. Léopold Kronecker.

— L'Académie nomme au scrutin une commission de cinq membres qui se chargera de proposer une question pour le prix Vaillant à décerner en 1888.

— Sur les sections des héliçoïdes à plan directeur. Mémoire de M. P. Pécharman.

— Sur le mouvement d'un fluide indéfini parfaitement élastique. Mémoire de M. N. Marin.

— M. le Ministre de l'instruction publique, des beaux-arts et des cultes consulte l'Académie sur diverses questions concernant l'établissement des paratonnerres sur les bâtiments des lycées, et en particulier du petit lycée Louis-le-Grand.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une longue série d'excellents livres parmi lesquels nous lisons :

1° Une nouvelle édition de la *Géométrie de René Descartes* publiée par la librairie Hermann, avec le généreux concours de M. de Blignières, gendre de notre regretté confrère M. Liouville.

2° *La goutte, sa nature et son traitement*, par le Dr W. Ebstein, traduction du Dr E. Chambard ; introduction par M. Charcot.

3° *Les explorations sous-marines*, par M. Edmond Perrier, présenté par M. A. Milne-Edwards.

4° La vingt-cinquième année des *Causeries scientifiques* de M. Henri de Parville. (Année 1885.)

— Sur le mouvement d'un fil dans un plan fixe. Note de M. Appell, présentée par M. Darboux.

— Sur les intégrales algébriques de l'équation de Kammer. Note de M. E. Goursat.

— Démonstration analytique d'un théorème relatif aux surfaces orthogonales. Note de M. Paul Adam, présentée par M. Maurice Lévy.

— Sur l'octaèdre et la construction de la droite associée. Note de M. P. Serret.

— Sur le mouvement varié d'un gaz comprimé dans un réservoir qui se vide librement drns l'atmosphère. Note de M. Hugoniot, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Sur un appareil permettant de transmettre la mesure à des exécutants placés de manière à ne point voir le chef d'orchestre. Note de M. J. Carpentier, présentée par M. Mascart.

« La note que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie se rapporte à un « batteur de mesure » que j'ai combiné, à la demande des directeurs de l'Opéra. L'exécution des œuvres de musique théâtrale exige qu'à certains moments se fassent entendre, dans la coulisse, des chants, des chœurs, des parties instrumentales, et il est de la plus stricte nécessité que l'ensemble le plus parfait règne entre les musiciens dissimulés et ceux qui jouent dans la salle. Il faut que le chef d'orchestre puisse tenir sous sa direction ceux qui ne le voient pas, aussi bien que ceux qui suivent les mouvements de sa baguette ; il faut, en un mot, qu'il possède un moyen de transmettre à distance les indications du rythme.

« Divers appareils ont été proposés pour atteindre ce résultat. Les uns sont de simples frappeurs électriques, dont les avertissements s'adressent à l'oreille des intéressés ; les autres comportent une véritable baguette dont le mouvement donne un signe visible. Ces appareils sont, les uns et les autres, commandés électriquement à distance par le chef d'orchestre, à la disposition duquel est un manipulateur.

« Les frappeurs s'entendent mal et sont insuffisants ; les baguettes oscillantes constituant de vrais pendules, se montrent rebelles aux mouvements qui sont en désaccord avec leurs tendances, et leur inertie leur défend de changer brusquement d'allure.

« Le système qui m'est venu à la pensée est de la famille des signaux visibles. Il donne l'impression d'une baguette oscillante, mais il ne présente pas les inconvénients que je viens de signaler, parce qu'il repose, je dois le dire, sur une pure illusion d'optique.

« Sur un panneau noirci, deux sillons ont été pratiqués et forment entre eux l'angle que l'on voit ordinairement décrire à la baguette d'un chef d'orchestre. Dans chacun de ces sillons, une règle carrée est montée de telle sorte qu'elle puisse rapidement pivoter autour de son axe d'un quart de tour et montrer alternativement deux de ses faces. De ces faces alternativement apparentes, l'une est noire comme le panneau ; l'autre est blanche. Quand, par un mouvement brusque, la face blanche est remplacée par la face noire, la règle semble disparaître ; si, en même temps, le mouvement inverse se produit pour la deuxième règle, celle-ci apparaît. L'œil, qui se porte alternativement sur celle des règles qui est blanche, croit voir une règle unique se mouvoir entre deux positions extrêmes. Un mécanisme très simple, dont le principal organe est un électro-aimant, permet de produire le mouvement simultané de pivotage des deux règles, et le chef d'orchestre n'a, pour le commander à distance, qu'à appuyer sur un bouton ou une pédale en suivant le rythme qui correspond à la mesure.

« L'illusion qui constitue l'artifice auquel je me suis arrêté repose sur ce double fait, que l'œil se précipite malgré lui sur les lignes qui se détachent en blanc sur un fond noir, et que, par suite de la persistance des impressions sur la rétine, il se charge, dans sa promenade alternative, de peindre en gris le secteur compris entre les deux limites de ses excursions. »

— Augmentation de la portée des actions fluidiques et électriques. Note de M. Charles Cros.

— Sur la tension de vapeur saturée. Note de M. H. Duhem, présentée par M. Debray.

— Sur les propriétés physiques du mercure. Note de M. Marcellin Langlois, présentée par M. A. Cornu.

— Études actinométriques. Note de M. E. Duclaux, présentée par M. Pasteur.

« Les physiciens sont depuis longtemps à la recherche d'un bon procédé de mesure de l'action chimique des rayons solaires, qui ne subisse pas l'influence de l'effet calorifique, superposé d'ordinaire à l'effet actinique. J'avais pensé à utiliser pour cela la combustion solaire des solutions étendues d'acide oxalique, combustion découverte par Wittstein, étudiée depuis par M. Downes, et qui, en transformant l'acide oxalique en acide carbonique, amène une diminution d'acidité facile à mesurer par un titrage à l'eau de chaux.

« Je me suis assuré que l'élévation de température amenée par l'exposition au soleil n'a aucune influence sur ce phénomène, qui est uniquement dû à l'action des rayons chimiques et lumineux. Comme, d'un autre côté, la liqueur est et reste incolore et limpide, et semble ainsi, au moins à première vue, ne pas choisir dans les radiations qui la traversent, il y avait chance qu'elle permît de saisir et de mesurer l'effet purement actinique.

« Comme cette combustion exige le concours de l'oxygène de l'air, elle met en jeu des questions de surface au volume qu'on élimine aisément par l'emploi de vases plats dans lesquels on introduit toujours la même quantité de liquide. On élimine de même

l'influence, très marquée, de la concentration de la solution d'acide oxalique en opérant sur une liqueur étendue, à 3 grammes par litre par exemple, ce qui n'est ni trop ni trop peu, et donne un réactif très sensible.

« Moyennant ces précautions, les résultats ont une grande constance. Deux ou plusieurs vases pareils exposés côte à côte, pendant le même temps, au soleil, ont subi à la fin de la journée la même diminution de titre, et les variations d'un jour à l'autre sont visiblement en rapport avec le caractère nuageux, brumeux ou lumineux de la journée.

« Mais ici se manifeste une influence singulière. Une solution d'acide oxalique un peu vieille, faite par exemple depuis deux mois, et conservée pendant ce temps à une lumière très faible ou à l'obscurité d'une cave, ne se comporte pas du tout au soleil comme une solution de même titre faite au moment même. Elle est beaucoup plus sensible, et donne à la fin du jour une diminution de titre beaucoup plus marquée. Puis la liqueur la plus récente regagne peu à peu l'avance prise par l'autre, et au bout d'un mois, d'un mois et demi, de deux mois, les deux liqueurs marchent du même pas.

« Bien qu'aucune différence appréciable ne les sépare, une vieille et une jeune liqueur n'ont donc pas la même constitution moléculaire, et ce fait, dont je ne recherche pas en ce moment la cause, est évidemment à rapprocher de l'augmentation de sensibilité que prennent les collodions en veillissant; mais, avec l'acide oxalique, le phénomène est plus net, plus facile à mesurer, et plus intéressant au point de vue théorique.

« Pour la pratique actinométrique, il ne constitue pas une difficulté nouvelle. On peut communiquer en quelques heures cette sensibilité maximum aux solutions récentes, en les exposant à la lumière du soleil. Une liqueur concentrée et sensibilisée soit par un long repos, soit par l'insolation, transmet d'ailleurs sa sensibilité aux liqueurs diluées qu'on prépare avec elle, ce qui, au point de vue théorique, semble indiquer que la modification se fait dans la molécule d'acide oxalique, et non dans l'eau; ce qui, au point de vue pratique, permet, avec une liqueur mère, d'avoir toujours des solutions actinométriques de même sensibilité.

« Ces questions d'exécution éliminées, il nous reste à nous demander quelle est la valeur théorique du procédé. La quantité d'acide oxalique brûlée dans un jour, toutes choses égales d'ailleurs, représente-t-elle la somme des effets actiniques des diverses heures de la journée? S'il en est ainsi, nous devons retrouver la même quantité d'acide brûlée dans une capsule laissée toute la journée au soleil, et dans l'ensemble d'une série de capsules dont chacune aurait été exposée une heure ou deux heures à côté de la première et aurait été enlevée pour faire place à une autre.

« L'expérience montre qu'il n'en est jamais ainsi. Le total des quantités d'acide brûlées dans les capsules insolées une heure chacune est insignifiant au regard de celles qu'on trouve brûlées dans la capsule qui a passé la journée au soleil. La différence est variable d'une journée à l'autre. Elle diminue un peu quand on porte à deux heures le temps du minimum d'exposition, encore plus quand on le porte à trois heures, à quatre; mais elle ne disparaît jamais complètement. Il y a donc un *temps mort* au commencement de la combustion, et ce temps mort est à son tour comparable à celui que l'on constate dans toutes les opérations photographiques, qu'il s'agisse d'impressions lumineuses, de développement des clichés ou de tirage de positifs. A y regarder de près, ce temps mort existe au début de toutes les actions chimiques, même les plus intenses, et c'est lui que MM. Bunsen et Roscoë ont étudié sous le nom d'*induction photochimique* dans l'action du chlore sur l'hydrogène (1).

« Avec l'acide oxalique, son étude est beaucoup plus facile. Dans une prochaine communication j'étudierai ses rapports avec la sensibilisation du liquide, telle que je l'ai définie plus haut. »

— Nouveau procédé de dosage volumétrique du zinc en poudre (gris d'ardoise de la Vieille-Montagne). Note de M. Frédéric Weil. — « Mes procédés de dosage volumétrique

(1) Voir ce mémoire de MM. Bunsen et Roscoë, *Moniteur scientifique*. (Dr Q.)

de cuivre (1), à l'aide de l'acide chlorhydrique en très grand excès et du protochlorure d'étain, que j'ai déjà appliqués aux titrages rapides et exacts de l'antimoine, du fer, du soufre des sulfures (2), du sucre et de la glucose, m'ont conduit à titrer d'une façon analogue avec rapidité et la plus grande exactitude, le zinc métallique dans le zinc en poudre et même dans le zinc en grenaille. »

Suit la description du procédé que nous publierons dans un prochain numéro.

M. Weil termine ainsi : « J'ai analysé par ce procédé un échantillon de zinc en poudre (gris d'ardoise de la Vieille-Montagne), 100 grammes de zinc en poudre ont donné 65g3 de zinc pur.

« La même poudre analysée par l'excellent procédé de Fresenius (dosage de l'hydrogène dégagé), procédé très exact et très élégant, mais exigeant des soins minutieux et des appareils compliqués, a donné le même résultat. »

— Action des alcools sur le protochlorure d'or et de phosphore. Note de M. L. Lindet, présentée par M. Debray.

« L'action des alcools sur le protochorure d'or et de phosphore donne naissance à de nombrenx composés organiques, renfermant toujours une molécule de protochlorure d'or. L'examen que j'ai fait de ces composés m'a permis de les considérer comme des éthers dérivant d'un acide, dont la constitution serait représentée par la formule Au^2Cl, PhH^3O^6, et qui serait l'acide chlauroso-phosphoreux.

« Je décrirai dans cette note le mode de préparation et les propriétés de deux éthers chlauroso-phosphoreux, l'éther éthylique et l'éther méthylique. »

Suit l'étude de ces deux nouveaux éthers.

— Sur les pétroles de Russie. Note de M. J.-A. Le Bel, présentée par M. Friedel.

« Les travaux de MM. Beilstein et Kurbatow (*Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, t. XIII, p. 1818 et 2028 ; t. XIV, p. 1620) et ceux de MM. Markownikow, Milkowski et Oglobin (*Ibid.*, t. XV, p. 733 ; t. XVI, p. 1873 ; t. XVIII, p. 186) ont attiré récemment l'attention des chimistes sur la composition spéciale des pétroles de Bakou. D'après ces auteurs, les pétroles de Pensylvanie eux-mêmes ne sont pas exclusivement composés des carbures saturés C^nH^{2n+2} comme on l'avait cru jusque-là et ils renferment, en petite proportion, il est vrai, des naphtènes CH^nH^{2n} et des naphtylènes C^nH^{2n-2} qui constituent l'élément principal du pétrole de Bakou ; le caractère saillant de ces corps est de ne point fixer le brome.

« Les pétroles russes ne sont pourtant point les premiers carbures non saturés que l'on ait signalés, car depuis longtemps déjà M. Boussingault avait reconnu (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIV, p. 141) que l'asphalte liquide retiré des sables bitumineux de Pechelbronn, en Alsace, renfermait une partie volatile ayant la composition du térébenthène ; mais ce corps n'avait pas attiré l'attention, parce qu'il n'existait pas en grandes masses ; on lui attribuait la formule $C^{20}H^{32}$, ce qui tendait à le faire considérer comme dérivé de l'altération d'un bois résineux.

« Le pétrolène, tout comme les autres huiles naturelles, fournit une série de principes immédiats dont les plus volatils bouillent de 200 à 300° ; la fraction 235°-245° renferme $C = 86.5$, $H = 13.4$.

« M. Boussingault a également montré que le pétrolène peut aussi s'extraire des calcaires asphaltiques de Lobsann ; il existe donc en Alsace une région fournissant des carbures lourds très particuliers ; dans les environs de Pechelbronn, elle touche presque à celle où l'on rencontre les carbures saturés. On n'a point observé de gisement renfermant des produits qui établiraient une transition. Le même phénomène se reproduit dans le Caucase, sur une échelle beaucoup plus vaste ; car, déjà dans la province de Tiflis on rencontre des huiles vierges se rapprochant beaucoup de celles d'Amérique.

« J'ai eu l'occasion de constater également en Crimée ce fait de l'existence simultanée

(1) Voir *Annales de chimie et de physique*, 1872, 4e série, t. 27.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, août 1886, p. 942.

de pétroles légers à Béchévéli et de pétroles lourds dans des gisements voisins, à Tschungnelek. L'huile vierge de cette localité est surtout remarquable, car elle renferme les produits les plus riches en carbone que j'aie eus entre les mains. A l'état vierge, elle pèse 0.913 et fournit, au-dessous de 250°, un tiers d'huiles volatiles très denses.

« La fraction 235°-245° renferme C = 87.4, H = 12.5. Voici le tableau des densités comparatives de fractions d'origine diverse à la même température :

Pensylvanie (Pelouze et Cahours)	236-240°	0.81
Bakou (Markownikow)...	240-241	0.83
Pétrolène d'Alsace.......................	235-245	0.86
Tschungnelek (Crimée)	235-245	0.89

On voit que les différences de densité sont bien plus fortes que celles en carbone ; elles ne se maintiennent pas constantes quand le point d'ébullition s'abaisse, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

Pensylvanie.............................	92-94°	0.690
Bakou (par l'auteur).....................	90-95	0.738
Bakou (Milkowski)........................	90-91	0.747
Tschungnelek à 0°.........................	80-93	0.750
Hydrure de toluène........................	96-97	0.758

« Ce tableau montre que les parties volatiles de l'huile de Tschungnelek sont absolument semblables à celles des huiles de Bakou; les différences commencent à s'accentuer seulement vers 150°. On remarquera encore que la densité des essences russes se rapproche de celle de l'hydrure de toluène, ce qui a conduit MM. Beilstein et Kurbatow à admettre leur identité chimique. Cependant, les caractères des hydrures aromatiques sont fort mal définis et surtout d'ordre négatif; on pouvait donc se demander si les naphtènes russes n'appartenaient pas à une autre classe de corps, tels que la série du triméthylène par exemple, dont le premier terme est C^3H^6. Or, dans cette hypothèse, les pétroles russes doivent renfermer un terme C^5H^{10} bouillant entre 30° et 35°, et la densité de cette fraction, de même que celle des fractions supérieures dépassera de 0.04 celle de la fraction correspondante du pétrole d'Amérique ; si, au contraire, les naphtènes sont des hydrures aromatiques, le premier terme C^6H^{12} doit bouillir à 70° environ et les fractions inférieures, s'il y en a, ne peuvent contenir que des essences identiques à celles d'Amérique.

« Je me suis donc procuré de l'essence de Bakou, de la maison Nobel, qui a été soumise à trois séries de distillations dans des appareils à quinze plateaux. J'ai constaté, comme pour le pétrole américain, un maximum entre 30° et 35°.

Cette fraction 30°-35° marque..............................	0.635
La partie qui passe à 30° marque...........................	0.630
L'hydrure d'amyle à 30° marque.............................	0.628

« Il en résulte que les fractions inférieures à 60° ont la même densité que le pétrole d'Amérique; ce résultat très net a été contrôlé par un autre fractionnement d'essence de Balakhani près Bakou, provenant de la distillerie de Fiume, qui m'a donné des chiffres absolument concordants. Les densités des diverses fractions ne commencent à différer notablement de celles des fractions analogues des pétroles d'Amérique qu'au-dessus de 60°.

« On peut conclure de là avec certitude que les fractions du pétrole russe volatiles au-dessous de 60° ne renferment plus de naphtènes, et ce fait confirme les conclusions de MM. Beilstein et Kurbatow, relatives à leur identité avec les hydrures de benzine. »

— Sur les chaleurs de neutralisation des acides malique, citrique, et leurs dérivés pyrogénés. — Remarques sur les nombres obtenus. Note de MM. H. Gal et E. Werner.

— Sur certaines corrélations entre les modifications qu'éprouvent des espèces de genres différents, soumises aux mêmes influences. Note de M. Fontannes, présentée par M. Albert Gaudry.

— Sur un genre nouveau de copépode parasite. Note de M. Eugène Canu.

— Sur les formations anomales des ménispermées. Note de M. Gérard, présentée par M. Duchartre.

— Observations sur le plâtrage des vendanges. Note de M. A. Audoynaud.

« Dans le midi de la France et de l'Europe, l'usage d'ajouter du plâtre à la vendange au moment de la mise en cuve est extrêmement ancien ; de l'avis des viticulteurs les plus instruits de ces régions, ce plâtrage des vendanges donne au vin plus de couleur et de brillant ; il en assure la conservation.

« Quand on broie un peu de plâtre dans du moût de raisins on voit immédiatement celui-ci prendre une coloration plus intense. On a une explication très rationnelle de ce fait, dans la mise en liberté d'une partie de l'acide tartrique du bitartrate de potasse que le moût renferme. Mais cette réaction chimique du plâtre n'explique pas la conservation plus grande du vin qui provient des moûts plâtrés.

« L'an dernier, j'ai soupçonné la raison de cette influence du sulfate de chaux, en suivant la fermentation de vendanges plâtrées et non plâtrées. Cette année, des expériences de laboratoire ont achevé de me convaincre que le plâtre, sinon toujours, au moins dans bien des cas, doit contribuer à la conservation du vin.

« Quand on suit la fermentation des deux sortes de moûts, on s'aperçoit très vite, en mesurant chaque jour l'acide carbonique dégagé, que la présence du plâtre donne un surcroît d'activité au ferment du vin. Dans les moûts plâtrés, cette activité du ferment atteint un maximum plus tôt que dans les moûts non plâtrés, et ce maximum est plus élevé ; de telle sorte que la fermentation est presque achevée en quelques jours pour les premiers, et se prolonge parfois très longtemps dans les seconds.

« Mes expériences ont porté surtout sur des moûts de Jacquez et d'Aramon ; les poids de vendanges ont varié de 2 kilog. 5 à 4 kilog. 5 ; le poids de plâtre ajouté était partout de 2 gr. 5 par kilogramme de vendanges. On recueillait tous les jours l'acide carbonique dégagé, par les tubes abducteurs dont les flacons étaient munis ; mais, le maximum atteint et dépassé, on remplaçait les tubes conducteurs par des tubes en S contenant un peu d'eau et l'on se contentait de compter de loin en loin les nombres de bulles s'échappant dans un temps donné. »

Suivent les expériences détaillées de l'auteur et la conclusion qu'il en tire :

« Il me paraît résulter de toutes ces observations que le ferment du vin a dû utiliser une partie du plâtre, soit comme élément sulfuré, soit pour sa chaux, soit encore pour son oxygène, ce dernier remplissant le rôle que l'oxygène de l'air joue directement dans le moût, quand on aère celui-ci (Pasteur).

« Si, comme les faits précédents me paraissent le démontrer, le plâtre active la vie du ferment, il doit par cela même enrichir rapidement la liqueur en alcool, et, la durée de la fermentation étant très abrégée, les ferments secondaires, qui pourraient plus tard altérer le vin, sont arrêtés dans leur développement. Cet arrêt doit placer le vin dans des conditions meilleures de conservation. Le plâtrage de la vendange serait, quant au résultat final, comparable à un vinage anticipé.

« En terminant, je ferai remarquer que, dans les expériences précédentes, on s'est servi de trois plâtres d'origine différente ; tous les trois ont produit les mêmes phénomènes, mais avec des degrés différents. »

— Calcaire grossier marin des environs de Provins (Seine-et-Marne). Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur le système dévonien de la chaîne orientale des Pyrénées. Note de M. Ch. Depéret, communiquée par M. Hébert.

— Sur les pléromorphoses du quartz de Saint-Clément (Puy-de-Dôme). Note de M. Ferdinand Gonnard, présentée par M. Fouqué.

— Description d'une variété de *carphosidérite*. Propriétés optiques de ce minéral. Note de M. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur les conditions de forme et de densité de l'écorce terrestre. Note de M. A. de Lapparent, présentée par M. Daubrée.

— Sur le mode de formation des bancs de Terre-Neuve. Note de M. J. Thoulet, présentée par M. Berthelot.

— Sur la vitesse de dessèchement des lacs dans les climats secs. Note de M. Vernukoff, présentée par M. Daubrée.

— M. C. Decharme adresse, par l'entremise de M. Faye, une note intitulée « Effet du mouvement de l'inducteur sur l'influence magnétique ou électrique ».

— M. Chapel adresse une note « Sur des perturbations remarquables dans l'état électrique de l'atmosphère ».

— M. V. Pourtalé adresse une série d'observations « Sur la rage et sur divers moyens propres à la guérir ». Rien au *Compte rendu*.

— M. Daubrée présente à l'Académie un volume des *Annales* da Escola de Minas de Ouro-Preto, offert par l'empereur Dom Pedro.

— A 5 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 29 novembre. — Remise de la médaille de M. Chevreul, au nom du Comité de la Jeunesse française, par M. de Quatrefages. — En remettant cette médaille au président de l'Académie, M. de Quatrefages s'exprime dans les termes suivants :

« Au moment où tant de corps savants se préparaient à fêter le centenaire de notre vénéré confrère M. Chevreul, quelques jeunes gens résolurent de lui offrir les hommages de la Jeunesse française. Un comité se forma, composé en majeure partie de fils, petits-fils, parents ou amis de membres de l'Institut, et choisit pour son président M. Charles Brongniart. L'appel qu'il adressa aux savants de tous pays fut acueilli avec une sympathie marquée. Plus de 1000 souscripteurs y répondirent.

« Ce succès a permis au comité de faire plus et mieux qu'il n'en avait eu d'abord la pensée. Son intention première avait été de faire frapper une médaille destinée à perpétuer le souvenir du savant illustre qui, *en se traitant lui-même d'étudiant*, semble vouloir se rapprocher de ceux dont il est le plus parfait modèle. Sans renoncer à cette idée, il a eu l'heureuse inspiration de montrer ce qu'a produit le travail incessant d'un seul homme, qui *étudie* depuis plus de trois quarts de siècle. Il publiera le catalogue raisonné complet des œuvres de M. Chevreul. Ce catalogue, rédigé avec le plus grand soin par M. Maloizel, sera un document historique précieux; et l'Académie apprendra sans surprise qu'il formera à lui seul un volume. »

— M. Faye présente à l'Académie le CCX^e volume de la *Connaissance des temps* pour 1888 et annonce que la série des améliorations successivement apportées à cette importante publication est close désormais par une addition que les navigateurs et les géographes réclamaient depuis longtemps.

— Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau et les acides étendus, par MM. Berthelot et André.

« Les principes azotés contenus dans les êtres vivants et dans les terres végétales sont, pour la plupart, de la catégorie des amides, c'est-à-dire qui résultent de l'union de l'ammoniaque avec certains corps oxygénés, union accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau régénère l'ammoniaque, avec une facilité très inégale d'ailleurs. Cette régénération est surtout facile en présence des bases, lorsque le corps oxygéné est un acide; auquel cas les bases minérales puissantes l'accélèrent, en vertu de l'énergie complémentaire représentée par la chaleur mise en jeu dans l'union de ces bases avec l'acide correspondant : c'est ce que l'on appelait autrefois affinité prédisposante ; M. Berthelot en a donné l'interpré-

tation thermochimique en 1865. La reproduction de l'ammoniaque des amides n'est pas moins facilitée, dans la plupart des cas, par la présence des acides énergiques et par l'énergie mise en jeu lors de leur combinaison avec l'ammoniaque. Ainsi le cyanate de potasse, composé assez stable en présence des alcalis étendus, se détruit immédiatement, même à froid, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, avec production de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide carbonique, réaction accompagnée par un dégagement de + 28 cal. 8, d'après les expériences de l'un de nous. L'acide chlorhydrique, concentré à la vérité, détruit également à froid l'acide cyanhydrique, en produisant du sel ammoniac et en dégageant + 11 cal. 15.

« On voit, par ces faits, combien il serait périlleux de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, même étendu, pour doser exactement l'ammoniaque préexistant dans les matières renfermant de tels composés amidés. Nous avons cru utile d'entreprendre des expériences spéciales pour mieux définir, à cet égard, le degré de stabilité en présence des acides de quelques amides typiques, qui jouent un rôle essentiel dans les tissus des êtres organisés, tels que l'urée, l'asparagine et autres principes sur lesquels M. Boussingault avait déjà étudié autrefois l'action des alcalis. »

Suivent les expériences pour cette première série de recherches.

— MM. Chauveau et Kaufmann publient la suite de leurs recherches (voir la précédente séance). Sur la glycose, le glycogène, la glycogénie en rapport avec la production de la chaleur et du travail mécanique dans l'économie animale. Deuxième étude : Calorification dans les organes en travail.

Ils concluent ainsi après avoir exposé leurs recherches appuyées d'analyses nombreuses :

« En somme, dans les glandes comme dans les muscles, on voit le travail des organes activer la destruction de la glycose proportionnellement à la suractivité des combustions dont ils sont le siège. Là où le travail n'entraîne qu'une faible transformation d'énergie et où les combustions s'activent à peine, il y a à peine augmentation du sucre consommé. Là où le travail s'accompagne d'une suractivité considérable des combustions, la disparition du sucre devient également considérable. Accord parfait, comme on le voit, avec tous les faits exposés précédemment démontrant le rôle important joué par la glycose dans la production de la chaleur et du travail.

— Fluorescence du manganèse et du bismuth, par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Traitement de la vigne par les sels de cuivre contre le mildew. Note de MM. Crolas et Raulin, présentée par M. Debray. — Nous avons dosé dans le laboratoire de la station agronomique du Rhône le cuivre dans les produits de vignes traitées par les sels de cuivre.

« A. Vigne de Saint-Germain au Mont-Dore (champ d'expérience départemental) traitée vers le milieu de juillet :

« 1° Une parcelle par 1 kilogramme de sulfate de cuivre dans 400 litres d'eau :

	Cuivre. mgr
1 kilogramme de raisin a donné	3.00
1 litre de vin a donné	0.23
1 litre de piquette a donné	0
1 kilogramme de marc a donné	11
1 kilogramme de lie a donné	49

« 2° Une autre parcelle par 1 kilogramme de sulfate de cuivre et 1 litre d'ammoniaque dans 400 litres d'eau :

	Cuivre. mgr
1 kilogramme de raisin a donné	3.5
1 litre de vin a donné	0.25
1 litre de piquette a donné	0.14
1 kilogramme de marc a donné	12.8
1 kilogramme de lie a donné	81

« 3° Une autre parcelle par la bouillie bordelaise, 6 kilogrammes de sulfate de cuivre et 15 kilogrammes de chaux par 100 litres :

	Cuivre.
	mgr
1 kilogramme de raisin a donné	3
1 litre de vin a donné	0
1 litre de piquette a donné	0.1
1 kilogramme de marc a donné	10.4
1 kilogramme de lie a donné	92

Nous croyons inutile de publier les analyses (B, C, D, E) des autres plants de vignes par les mêmes ingrédients et nous passons de suite aux conclusions des auteurs :

« 1° Quoique ces traitements exécutés, six semaines à deux mois avant la récolte, aient varié par la forme du sel de cuivre, et aussi par la richesse du liquide en cuivre, dans le rapport de 1 à 24 ou même plus, les quantités de cuivre trouvées à l'analyse sont, en général, très comparables : un simple calcul prouve qu'une portion très variable de cuivre, parfois considérable, a été éliminée; et le raisin en a retenu une partie qui ne varie que dans le rapport de 1 à 2; plus des 9/10 de cette partie ont été fixées dans le marc; une bonne partie du reste a été entraînée par la lie, qui en prend une quantité relativement énorme au kilogramme, en sorte que le vin et surtout la piquette n'en retiennent que des proportions très minimes;

« 2° La quantité de cuivre qui reste dans un litre de vin, une fraction de 1 milligramme; celle plus faible encore que dissout 1 litre de piquette, sont en général inoffensives; il est même vraisemblable que le vin perdra encore du cuivre à mesure qu'il ne dépouillera pas les dépôts en vieillissant. Toutefois le résultat E (4 milligrammes par litre) est une exception, qui prouve qu'il est nécessaire de se conformer aux prescriptions des mesures des procédés cités plus haut, pour les doses, les conditions de la pratique et l'époque du traitement;

« 3° Quoique le raisin ne retienne pas des quantités de cuivre immédiatement dangereuses (3 milligr. 5 au maximum par kilogramme), le traitement appliqué aux vignes dont les raisins sont destinés à l'alimentation mérite encore une plus sérieuse attention que celui des autres vignes, et le mode d'emploi des sels de cuivre le plus actif contre le mildew avec les moindres doses de cuivre dans la récolte doit être préféré à tous les autres. »

— Sur les phosphates et arséniates d'argent. Note de M. A. Joly, présentée par M. Debray.

« *Phosphates d'argent.* — Le phosphate triargentique PO^8Ag^3 précipité, obtenu par double décomposition, est amorphe. Il se dissout très aisément soit à froid, soit mieux lorsqu'on élève la température dans l'acide phosphorique; le poids du sel dissous est, à une même température, fonction de la teneur en acide, et pour une même concentration s'élève en même temps que la température. Sans insister en ce moment sur les lois numériques du phénomène, j'indiquerai seulement les limites entre lesquelles on doit fare varier la concentration de la solution phosphorique pour obtenir à volonté le phosphate triargentique cristallisé ou le phosphate diargentique PO^8Ag^2H. »

La même étude a été faite sur les arséniates d'argent.

— Sur quelques réactions colorées des acides titanique, niobique, tantalique, stannique. Note de M. Lucien Levy, présentée par M. Berthelot.

— Des conditions qui favorisent la régénération des éléments de la cornée transparente. Note de M. Gillet de Grandmont.

— Sur un procédé d'augmentation de la virulence normale du microbe du charbon symptomatique et de restitution de l'activité primitive après atternation. Note de MM. Arloing et Cornevin, présentée par M. Chauveau.

« Après avoir consacré plusieurs années à l'étude des moyens d'atténuer le virus du charbon symptomatique, de le rendre vaccinal, et de faire passer les inoculations pré-

ventives dans la pratique, nous avons dirigé notre attention sur la possibilité d'augmenter l'activité de ce virus et de la lui restituer quand elle a été atténuée.

« Indépendamment de l'intérêt qu'elles offrent pour l'histoire générale des virus, ces recherches nous paraissent jeter du jour sur l'étiologie du charbon et sur quelques particularités qui se présentent dans la pratique des vaccinations.

« I. On peut communiquer au virus du charbon symptomatique une activité supérieure à celle qu'on lui connaît habituellement. La mort étant la terminaison ordinaire du charbon, la mesure de la virulence est déterminée par le temps qui s'écoule entre le moment de l'inoculation et celui où le sujet succombe, toutes choses étant égales quant à la quantité de virus inoculée, à la voie d'introduction dans l'économie, à l'âge, au poids, au sexe, à l'espèce et au régime des animaux d'expérience.

« Dans les conditions habituelles, si l'on dépose dans la cuisse d'un cobaye adulte trois gouttes de liquide de pulpe musculaire provenant d'un sujet qui vient de succomber au charbon spontané ou inoculé, la mort arrive de la quarantième à la cinquantième heure. Il est possible de faire évoluer la maladie plus rapidement et de provoquer le dénouement à la dix-huitième, à la quinzième et même à la douzième heure après l'inoculation, ce qui revient à dire que l'activité dn virus a été doublée, triplée et même quadruplée.

« Pour accrottre la virulence, des considérations de divers ordres nous engagèrent à nous servir de l'acide lactique ; à l'aide de ce produit, nous avons obtenu le résultat poursuivi. On additionne d'un cinquième d'acide lactique le virus dont on veut activer les propriétés pathogènes et on laisse le mélange en contact vingt-quatre heures avant d'inoculer. On obtient un virus dont l'énergie normale est au moins doublée.

« Si l'on verse, dans le mélange précédent, un peu d'une eau additionnée d'un sucre très fermentescible, et qu'on pratique des inoculations après le temps du contact indiqué, on communique au virus une activité maximum. L'expérience suivante donnera une idée nette de ce qui se passe dans ce cas :

« On prend deux lots, aussi assortis que possible, de trois cobayes chacun ; chaque sujet du premier groupe reçoit à la cuisse trois gouttes du liquide virulent ordinaire. Chaque cobaye du second reçoit, à la même région, une égale quantité du même liquide, auquel on a ajouté, trente heures auparavant, un mélange d'eau sucrée et d'acide lactique.

« Les trois cobayes du premier lot meurent entre la quarantième et la cinquantième heure après l'inoculation.

« Ceux du second succombent de la douzième à la quinzième heure.

« II. Puisque la propriété nosogène des microbes est variable, contingente et susceptible d'être dissociée de leurs fonctions végétatives, les résultats précédents, obtenus sur le virus normal du charbon symptomatique, nous engagèrent à rechercher si l'on pouvait restituer à ce contage sa virulence première, lorsqu'il a été atténué par l'un des divers procédés que nous avons déterminés antérieurement.

« Nous avons déjà exposé qu'on peut y arriver en le faisant passer par l'organisme d'un cobaye qui vient de naître.

« On obtient la même restitution en agissant directement sur le vaccin par l'acide lactique. Il suffit d'ajouter, à l'eau dans laquelle on délaye le vaccin charbonneux pour l'emploi médical, un cinquième en volume de cet acide, et de laisser en contact un laps de temps égal à celui du chauffage nécessaire à l'atténuation, soit six heures. L'inoculation du virus traité de cette manière n'est plus vaccinale, elle détermine sûrement la maladie charbonneuse mortelle.

« Ce n'est pas seulement lorsque le virus a été atténué par les procédés de laboratoire qu'il peut être régénéré au moyen de l'acide lactique, mais encore quand il s'est affaibli spontanément dans le sol arable par l'action naturelle des agents physiques.

« Une fois la virulence récupérée, elle se conserve avec son activité normale et elle produit invariablement ses conséquences fatales, tant que les causes habituelles d'atténuation ne viennent point à fare sentir leur action.

« III. Les démonstrations précédentes concourront probablement à expliquer la plus grande fréquence du charbon symptomatique dans les pays d'industrie laitière, comparativement aux pays d'élevage et d'engraissement. Dans les premiers, les germes charbonneux sont plus exposés que dans les seconds à être soumis au contact de l'acide lactique.

« A leur lumière, on s'expliquera aussi avec moins de difficulté l'irrégularité des ravages du charbon. En effet, les microbes de cette affection ne conservent leur virulence que s'ils ont été desséchés rapidement ou enfouis profondément dans la terre et placés dans les conditions de la vie sans air. Le plus souvent, ils sont projetés à la surface du sol, ou déposés à une petite profondeur; ils s'y atténuent naturellement et deviennent inoffensifs. Or, la terre arable étant le siège de fermentations multiples, l'activité du virus peut être ici augmentée, là diminuée.

« Enfin, l'acide lactique ou sarcolactique étant un produit de l'activité musculaire, y aurait-il témérité à admettre que la production plus ou moins considérable de cet acide, normalement ou accidentellement, détermina la réceptivité ou la susceptibilité de telle espèce ou de tel individu pour le virus du charbon symptomatique? Cette hypothèse n'est pas invraisemblable, et comme rien, à l'heure actuelle, ne permet d'apprécier à l'avance la proportion d'acide sarcolactique que fournira le tissu musculaire; on ne saurait prévoir, d'une manière certaine, si une inoculation vaccinale ne se transformera pas en une inoculation mortelle. »

— Sur les essais de vaccination antituberculeuse. Note de M. Vittorio Cavagnis.

« J'ai constaté que l'acide carbolique (acide phénique) en solution aqueuse, à 2 pour 100, détruit la virulence des matières tuberculeuses, et qu'en solution plus faible (1.25 pour 100) il l'atténue. J'ai voulu voir si, en imitant la méthode de M. Pasteur, qui consiste dans des inoculations d'abord tout à fait inactives, puis faibles, et enfin graduellement de plus en plus virulentes, je ne pourrais pas rendre les animaux inoculés réfractaires à l'action du virus tuberculeux. Pour cela, j'ai soumis deux cobayes et trois lapins, sains et robustes, qui m'avaient été apportés, peu de jours auparavant, de la campagne, à des inoculations hypodermiques (régions de l'abdomen et du dos) de crachats tuberculeux, traités par une solution phénique d'abord faible, puis de plus en plus forte, pour finir par l'inoculation de crachats tuberculeux non traités par cet acide.

« Les inoculations ont commencé le 3 mai 1886 pour les cobayes, et le 8 août pour les lapins.

« L'inoculation d'une matière tuberculeuse, d'abord dépouillée de toute virulence, puis douée d'une virulence spécifique faible et enfin complètement active, n'a pas déterminé le développement de la tuberculose chez un cobaye et chez trois lapins et semble les avoir rendus réfractaires à une inoculation ultérieure de matière tuberculeuse non traitée par l'acide phénique. Sur un des deux cobayes ainsi traités, l'inoculation faite avec la même matière tuberculeuse non modifiée s'est montrée beaucoup moins infectieuse que dans les conditions ordinaires. Il serait assurément téméraire de me croire autorisé par ces faits à formuler des conclusions formelles. J'ajouterai seulement que, parmi plusieurs douzaines de cobayes et de lapins que j'ai inoculés avec des crachats tuberculeux naturels, c'est-à-dire non modifiés par des agents physiques ou chimiques, le cobaye *b* et les lapins *a*, *b* et *c* de cette expérience ont été les seuls qui soient restés exempts de tuberculose.

« Les expériences que je fais maintenant me démontreront si la vaccination pastorienne est vraiment applicable à la tuberculose; et, s'il en est ainsi, il faudra rechercher si la vaccination pastorienne est applicable à la tuberculose seulement dans un but prophylactique, ou si elle peut avoir aussi des effets curatifs. Il faudra, en outre, s'assurer si l'atténuation du virus, nécessaire pour cette vaccination, ne peut être obtenue que par des moyens chimiques ou si l'on peut arriver au même but à l'aide de moyens physiques. »

— De la conformation des organes génitaux externes chez les femelles de singes anthropomorphes du genre troglodyte. Note de M. A.-T. de Rochebrune, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Observations sur la blastogénèse continue du *Botrylloïdes rubrum*, M.-E. Note de M. S. Jourdain, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Nouveaux procédés de préparation des carbonates cristallisés. Note de M. L. Bourgeois, présentée par M. Fouqué.

« J'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, il y a quelques années, une méthode de production des carbonates cristallisés par fusion des carbonates amorphes au sein d'un chlorure alcalin; ce procédé ne s'applique qu'à ceux de baryte, strontiane et chaux, vu la température élevée de la réaction. Je viens aujourd'hui faire connaître très sommairement, dans cette note, les résultats fournis par deux procédés de voie humide, fondés l'un et l'autre sur la précipitation par le carbonate d'ammoniaque d'une solution saline surchauffée. On sait que ce réactif donne souvent à chaud des précipités plus cristallins que lorsqu'on le fait agir à la température ordinaire.

« Lorsqu'on fait bouillir une solution d'un sel ammoniacal tenant en suspension un carbonate, celui-ci se dissout pregressivement avec dégagement de carbonate d'ammoniaque. Ceci posé, supposons que le même mélange soit chauffé, non plus à l'air libre, mais en tube scellé, au-dessus de 100° : le carbonate d'ammoniaque se confinera dans l'espace libre du tube; une portion du carbonate entrera en dissolution, et, si on laisse lentement refroidir, il y aura retour à l'état initial. Mais il pourra se faire que le carbonate insoluble ainsi régénéré soit cristallin; si l'opération précédente est répétée plusieurs fois, on conçoit que les cristaux se nourriront aux dépens du carbonate amorphe et, comme dans les expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Debray, le résultat final sera le même en apparence que s'il y avait eu recristallisation au sein d'un dissolvant simple.

« J'opérais à la température de 150°-180°, sur 0 gr. 5 de carbonate amorphe précipité, réagissant sur 2 grammes d'un sel ammoniacal, ordinairement chlorhydrate, parfois azotate, en présence de 20 centimètres cubes d'eau. Au bout de quatre ou cinq chauffages suivis de lents refroidissements, la cristallisation totale était produite; voici les principaux résultats des expériences ».

Suit la liste des divers carbonates qu'il a pu obtenir cristallisés par cette méthode.

A 3 heures 3/4, l'Académie se forme en comité secret.

Comité secret.

La section d'anatomie et zoologie, par l'organe de M. de Quatrefages, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par suite du décès de M. Henri Milne-Edwards :

En première ligne	M. Sappey.
En deuxième ligne	M. Dareste.
En troisième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*	M. Filhol. M. Périer. M. Ranvier.
En quatrième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*	M. Fischer. M. Pouchet. M. Vaillant.

Après la lecture des rapports sur les travaux des candidats, l'Académie décide que la discussion aura lieu dans la séance prochaine.

La séance est levée à 6 heures.

Séance du 6 décembre 1886. — Réponse à une note de M. de Lapparent, en date du 22 novembre, sur les conditions de forme et de densité de l'écorce terrestre, par M. Faye.

— Action du manganèse sur le pouvoir de phosphorescence du carbonate de chaux, par M. EDMOND BECQUEREL.

« Le spath d'Islande est une des premières substances qui m'aient présenté une émission lumineuse dans le phosphoroscope, après l'action préalable des rayons lumineux. La couleur de la lumière phosphorescente donnée par ce corps est orangée, et j'ai fait connaître la disposition de son image spectrale (1); bien que presque tous les échantillons de spath donnent une émission lumineuse de même nuance, j'avais observé des différences très grandes dans l'intensité de la lumière qu'ils émettent.

« La présence de matières étrangères pouvant augmenter beaucoup le pouvoir de phosphorescence que possèdent certains corps et modifier même la couleur de la lumière émise, ainsi que le montrent d'anciennes expériences de de Saussure lors de la phosphorescence des fluorures de calcium par la chaleur (2) et celles que j'ai faites plus tard (3), il restait à examiner si les différences d'intensité des effets lumineux donnés par les divers échantillons de spath calcaire ne provenaient pas de la présence d'une très petite quantité d'une matière étrangère mêlée ou combinée avec le carbonate de chaux spathique.

« J'avais montré, d'autre part, que le sulfure de calcium phosphorescent, préparé par calcination avec le spath calcaire et le soufre, est lumineux jaune orangé, comme le spath lui-même, et que la vivacité de cette phosphorescence est augmentée par l'addition d'une petite quantité de peroxyde de manganèse lors de la calcination (4). Bien plus, j'avais observé qu'en calcinant un mélange de soufre et de chaux provenant soit d'aragonite, soit de coquilles calcinées, on obtient une matière lumineuse verte, mais que si l'on ajoute à la masse, avant la calcination, de 2 à 4 pour 100 de peroxyde de manganèse, la substance donne alors une émission de lumière jaune ou orangé. Il y avait donc un fait intéressant à mettre en évidence, en reprenant les divers échantillons de spath d'Islande qui m'avaient servi antérieurement et en examinant s'ils ne contiendraient pas du manganèse.

« Les cristaux de spath les plus lumineux, orangés dans le phosphoroscope, ont présenté une proportion assez forte de manganèse, probablement à l'état de carbonate [2.70 pour 100 de protoxyde correspondant à 4.37 pour 100 de carbonate (5)]; il y avait à peine quelques traces de fer. Des fragments de calcaire spathique, également très lumineux, contenaient du manganèse en proportions moindres, et les échantillons moins brillants n'en offraient que fort peu ou même point à l'analyse chimique ordinaire.

« La synthèse conduit à la même conclusion que l'analyse des échantillons des cristaux naturels.

« On peut se demander quel est le mode d'action du manganèse; comme les cristaux les plus purs de spath d'Islande ont offert cette émission de lumière orangée, bien qu'avec une faible intensité, si le manganèse seul est cause de la couleur de la lumière émise, il faudrait supposer que tous ces échantillons renferment quelques traces de cette substance; en outre, le carbonate de manganèse n'étant pas lumineux ou l'étant à peine, ce serait une double combinaison de ce corps avec le carbonate de chaux qui produirait le phénomène. Des recherches ultérieures permettront d'arriver à une conclusion certaine à cet égard.

« S'il n'en était pas ainsi, on devrait admettre que la présence du manganèse donne au composé calcaire un arrangement moléculaire particulier, d'où résulte un pouvoir de phosphorescence plus ou moins énergique et une émission lumineuse d'une couleur déterminée; cette substance ne ferait alors qu'exalter l'intensité de la lumière émise par le spath; il se manifesterait ainsi une modification physique, comme lorsque, par exem-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 55, p. 81 (1859), et E. Becquerel, *La lumière*, t. 1, p. 354 (1867).

(2) Becquerel, *Traité d'électricité*, en 7 volumes, t. 6, p. 269, et *La lumière*, t. 1, p. 50.

(3) *Annales de chimie et de physique*, t. 55, p. 40, et *La lumière*, t. 1, p. 226.

(4) *La lumière*, t. 1, p. 230.

(5) Cette analyse a été faite obligeamment par M. Guignet.

ple, dans un autre ordre de phénomènes, la présence d'une petite quantité de carbone modifie profondément les propriétés du fer. J'ai montré, du reste, que la forme cristalline pouvait intervenir dans ces actions lumineuses, puisque tous les échantillons d'aragonite que j'ai étudiés dans le phosphoroscope ont présenté une émission de lumière verte et non orangée.

« Au point de vue de la phosphorescence, d'autres corps que le manganèse peuvent produire, dans les sulfures de calcium, des modifications profondes dans l'intensité et la qualité de la lumière émise; tels sont le carbonate de lithine (1), le bismuth (2), l'antimoine, divers sulfures métalliques, etc. (3); j'aurai occasion de revenir plus tard sur ces effets. »

— Sur les principes azotés de la terre végétale, par MM. Berthelot et André.

« La terre végétale renferme une dose notable d'azote, source essentielle de cet élément dans le développement des plantes et des êtres organisés. Cette dose s'élève communément à un ou deux millièmes, suivant les sols. L'azote existe principalement dans la terre sous la forme de principes organiques quaternaires, renfermant l'azote associé au carbone, à l'hydrogène et à l'oxygène, et presque entièrement insolubles. La constitution chimique de ces principes est à peu près inconnue. Nous avons été conduits à en entreprendre l'étude et nous avons constaté tout d'abord que ce sont des principes amidés qui se comportent à la façon des principes albuminoïdes et qui engendrent pareillement, sous l'influence des acides, comme des alcalis et même de l'eau pure, une certaine dose d'ammoniaque et une dose plus considérable de composés amidés solubles. Nous allons donner une première série d'expériences faites en présence de l'acide chlorhydrique étendu (4). » Suivent ces expériences.

Ces chimistes terminent ainsi :

« Les faits observés montrent que l'ammoniaque fournie par la terre végétale qui a servi à nos expériences résultait presqu'en totalité de certains dédoublements opérés sous l'influence de l'acide chlorhydrique, aux dépens des principes azotés insolubles contenus dans cette terre, principes comparables, par leur constitution complexe, aux amides mixtes et aux composés albuminoïdes. Les alcalis à froid, l'eau même à 100°, opèrent avec une vitesse plus ou moins considérable des dédoublements analogues, aux dépens des mêmes principes azotés de la terre végétale. Les traces d'ammoniaque qu'elle exhale continuellement leur sont également attribuables. Ajoutons enfin que l'eau de pluie contient, à côté de l'ammoniaque et des nitrates, certains principes amidés, tant solubles qu'insolubles, principes dont l'origine est attribuable aux poussières de l'atmosphère et qui renfermaient, dans certaines de nos analyses, jusqu'à trois fois autant d'azote que celui de l'ammoniaque et des nitrates réunis.

« Ce sont là des circonstances dont il importera désormais de tenir compte, soit dans les analyses, soit dans l'étude des conditions de la fertilité du sol et de l'assimilation des matières qu'il renferme par les végétaux. »

— Sur la consommation du cidre. Note de M. G. Lechartier.

« La consommation du cidre à Paris s'est accrue dans de notables proportions, et il est

---

(1) Observation faite par M. le Dr Strohl, de Neufchâtel, en 1881, et qu'il a eu l'obligeance de me communiqur.

(2) M. Verneuil, *Comptes rendus*, t. 103, p. 600, octobre 1886, et *Moniteur scientifique*, livr. 539, novembre 1886, p. 1315.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 55, et *La lumière*, t. 1, p. 226.

(4) M. Grandeau, dans son *Traité* classique d'analyse des matières agricoles (1883), p. 179, pour doser l'ammoniaque réputée préexistante, expose le procédé suivant, qu'il attribue à M. Schlœsing : il prescrit de prendre 100 grammes de terre et de la traiter par l'acide chlorhydrique concentré, étendue de quatre parties, à la dose de 100 centimètres cubes ajoutés en deux fois, parfois avec addition ultérieure; on complète 400 centimètres cubes et on laisse déposer jusqu'à éclaircissement, ce qui exige généralement de six à douzes heures. On décante, puis on traite la liqueur par la magnésie dans l'appareil Schlœsing, etc. Ces conditions peuvent être rapprochées de celles de nos expériences, en tenant compte des doses variables de carbonate de chaux contenues dans les différentes terres.

important, pour le consommateur comme pour le producteur, que la composition en soit nettement définie. Dans ces dernières années, de nombreux échantillons de cidre ont été soumis au Laboratoire municipal de Paris. Pour être en état de porter un jugement sur leur qualité, M. Ch. Girard a analysé des cidres purs, provenant des bons centres de la Normandie, il a conclu de ses recherches les moyennes suivantes comme devant caractériser le cidre pur, *bien fermenté*, et la liqueur additionnée d'eau qu'on ne peut vendre que comme boisson :

	Cidre pur.	Boisson.
Alcool pour 100	5 à 6	3.0
Extrait	30gr,0	18gr.0
Cendres	2gr,8	1gr.7

« Les nombres précédents se rapportent à certains cidres normands : leur application à tous les cidres pourrait avoir des inconvénients graves dans la pratique. En effet, pour les cidres comme pour les vins, il est nécessaire de tenir compte des différences que présente la composition, suivant la provenance. C'est une des principales conséquences que nous pouvons tirer des analyses que nous avons effectuées depuis trois ans.

« Les échantillons que nous avons étudiés provenaient de divers départements de Normandie et de Bretagne ; les uns avaient figuré au premier rang parmi ceux qui ont été exposés dans les concours de l'Association pomologique de l'Ouest; les autres avaient été fabriqués dans des conditions telles que nous pouvions être certain de leur pureté.

« Les principes immédiats dont le dosage est nécessaire pour permettre d'apprécier la valeur d'un cidre sont : l'*alcool*, les *matières sucrées*, l'*acide acétique*, l'*extrait* et les *cendres*.

« La proportion d'alcool existant dans un cidre doit être accompagnée de la teneur en sucre et en acide acétique. Beaucoup de cidres sont consommés alors qu'ils en contiennent encore des proportions relativement fortes, qui peuvent varier depuis 10 grammes jusqu'à 50 grammes et même 60 grammes par litre. D'autres, complètement fermentés, possèdent une saveur acétique nettement accusée; dans ce cas, la présence de l'acide acétique indique une perte d'alcool très sensible. Il y a donc intérêt à déterminer ce qu'on peut appeler la *proportion d'alcool total*, qui est la somme de l'alcool existant dans le cidre, de l'alcool que pourrait donner par la fermentation le sucre non transformé, et de l'alcool disparu par acétification.

« Le dosage des matières sucrées est encore utile pour compléter la valeur du renseignement fourni par le poids des matières extractives; et, lorsqu'il s'agit de décider si un cidre est pur ou s'il a été additionné d'eau, il est moins important de connaître le poids de l'extrait que la différence entre ce poids et celui des sucres.

« Enfin, la quantité de cendres que fournit un cidre et la composition de ces cendres ont aussi, pour le chimiste, un intérêt spécial, sur lequel il est inutile d'insister.

« Voici le résumé des résultats que nous avons obtenus. L'alcool a été évalué en volumes et en centièmes ; les autres nombres expriment des grammes et se rapportent à un litre de liquide.

Provenance.	Alcool existant.	Alcool total	Matières sucrées.	Différence entre l'extrait et le sucre.	Cendres.
Calvados	1,6 à 6,7	5,9 à 9,4	2,8 à 65,0	17,4 à 30,8	2,27 à 3,22
Seine-Inférieure	2,2 à 6,5	6,0 à 8,9	21,7 à 78,3	18,9 à 34,5	1,84 à 4,91
Eure	3,6 à 4,6	5,3 à 7,6	6,4 à 68,0	20,2 à 21,3	2,28
Orne	3,7 à 6,7	6,1 à 7,2	1,7 à 43,6	15,1 à 24,2	2,22 à 2,86
Manche	6,7 à 7,6	7,3 à 8,4	1,2 à 17,5	16,4 à 19,9	1,91
Sarthe	5,8 à 7,5	7,6 à 8,9	20,5 à 26,7	22,5 à 24,6	2,92 à 3,27
Mayenne	2,4 à 4,5	5,7	16,9 à 53,4	16,7 à 25,5	1,84 à 2,05
Ille-et-Vilaine	2,6 à 7,0	5,1 à 7,7	4,1 à 35,5	12,3 à 20,1	1,70 à 2,14
Côtes-du-Nord	3,4 à 4,9	6,4 à 6,6	25,3 à 48,4	14,7 à 21,3	2,09 à 2,72

« Le plus grand nombre de ces cidres a fourni une proportion de cendres inférieure à 2 gr. 8 par litre; des cidres d'Ille-et-Vilaine, de la pureté desquels nous sommes certain, n'ont donné que 1 gr. 70, poids indiqué comme devant caractériser un cidre additionné d'eau. Dans une prochaine communication nous nous occuperons de la composition de ces cendres.

« La proportion de l'alcool total est restée comprise entre les limites 5.1 et 9.40 pour 100.

« Le poids de l'extrait a varié en même temps que la teneur en sucre, depuis 17 gr. 5 jusqu'à 100 grammes par litre. Les cidres complètement fermentés ne contenaient plus que 1 gramme à 2 grammes de sucre par litre et présentaient, à la température de 15°, une densité égale à l'unité. D'autres, renfermant jusqu'à 78 grammes de principes sucrés, avaient une densité égale à 1.039.

« La différence entre le poids de l'extrait et celui des matières sucrées varie d'un département à l'autre. Pour un même cidre, elle diminue à mesure que la fermentation est plus avancée; alors qu'au mois de mars on la trouvait égale à 19 gr. 92 pour un cidre fabriqué avec des pommes d'Avranches, elle descendait à 16 gr. 44 au mois de septembre suivant. Ces mêmes variations ont été observées sur des cidres fabriqués avec des pommes de Bretagne et avec des pommes du département de l'Orne.

« Nous ferons observer que le dosage de l'extrait est une opération délicate et que les nombres indiqués pour la teneur en matières extractives n'ont de valeur que si l'on spécifie les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Nous avons pris pour poids d'extrait celui qu'on trouve en opérant sur 10^{cc} de liqueur et après sept heures de dessiccation à 100° dans une étuve de Gay-Lussac.

« Nous dirons aussi que, dans le dosage du sucre, il est nécessaire d'intervertir la liqueur après précipitation par le sous-acétate de plomb. Tous les cidres contiennent une proportion de sucre non réducteur, qui varie du quart au dixième du poids total des matières sucrées. La proportion est d'autant plus faible que la fermentation est plus avancée.

« Les nombres que nous donnons dans cette note pourront être plus ou moins modifiés par de nouvelles analyses et par une étude plus complète des cidres que produit chaque département; mais nous avons pensé qu'il y avait utilité à publier ces premiers résultats, pour mettre en évidence les points qui nous paraissent les plus importants dans cette question. »

— Sur la fluorescence rouge de l'alumine. Note de M. Lecoq ee Boisbaudran.

« M. Lecoq de Boisbaudran annonce, pour prendre date, que l'alumine calcinée et soumise à l'effluve électrique dans le vide ne lui a pas donné trace de fluorescence rouge. Cette fluorescence [ainsi que son spectre spécial (1)] se montre brillamment quand l'alumine contient 1/100 et même 1/1100 de Cr^2O^3. Avec 1/100000 de Cr^2O^3, on obtient encore du rose très visible.

« L'alumine additionnée de 1/100 de MnO fluoresce en beau vert d'herbe; lorsqu'elle renferme 1/100 de Bi^2O^3, il se produit du violet lilas à froid, et du bleu à chaud.

« De la magnésie contenant 1/100 de Cr^2O^3 fluoresce en beau rouge, mais la chaux chromifère a donné une fluorescence peu différente de celle du CrO exempt de chrome.

« D'après ces observations, la présence du chrome paraît être indispensable à la production de la fluorescence rouge de l'alumine. Il y aurait analogie complète entre le rôle du chrome et celui de toute autre matière active, telle que Mn, Bi, $Z\alpha$. $Z\beta$ ou Sm. »

— L'Académie procède à la formation d'une liste de deux candidats qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la chaire de pathologie comparée, laissée vacante au Muséum d'histoire naturelle par la mort de M. Bouley.

---

(1) Spectre si bien décrit dans l'ouvrage classique de M. Becquerel : *La lumière*, t. 1, p. 340.

Sur 39 votants, le premier candidat désigné est M. Chauveau avec 39 suffrages; et le second, également à l'unanimité, est M. Gréhant.

— Rapport fait, au nom de la section de physique, en réponse à une lettre de M. le Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes, sur diverses questions concernant l'établissement des paratonnerres sur les bâtiments des lycées.

(Commissaires : MM. Becquerel, Berthelot, Cornu, Mascart, Lippmann et Fizeau, rapporteur.)

« M. le président de l'Académie a renvoyé à l'examen de la section de physique la lettre suivante de M. le Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes, en date dn 18 novembre dernier :

Monsieur le Président,

« La Commission spéciale, nommée par mon administration pour procéder à la réception des paratonnerres établis sur les bâtiments du petit Lycée Louis-le-Grand, a exprimé l'avis, corroboré par un rapport de M. Trélat, architecte, membre de la Commission des bâtiments des Lycées et Collèges, qu'il était indispensable de rattacher spécialement chacun des planchers et des escaliers en fer de la maison aux conducteurs du paratonnerres, et que, sans cette précaution, le paratonnerre pourrait être dangereux, un coup de foudre pouvant éclater à travers le mur entre la tige directement frappée et les masses intérieures isolées.

« La précaution proposée entraînerait une dépense relativement importante, car, si elle était admise pour le petit Lycée Louis-le-Grand, il conviendrait en même temps de l'appliquer à tous les autres établissements nouvellement construits. Avant donc de prendre une décision à ce sujet, je désirerais être éclairé sur l'utilité qu'il y aurait à relier les charpentes métalliques des planchers aux conducteurs du paratonnerre.

« J'ai l'honneur de vous prier de vouloir bien soumettre la question à l'Académie des Sciences, et me faire connaître l'avis de cette Assemblée. — Agréez, etc.

« Comme on le voit, il s'agit surtout, dans la question soumise à notre examen, de l'influence que peuvent avoir sur le fonctionnement des paratonnerres les masses métalliques de diverses natures qui entrent aujourd'hui et d'une manière toujours croissante dans les constructions nouvelles; en effet, par suite des avantages résultant le plus souvent de la substitution du fer au bois, les planchers, les toitures, les escaliers, parfois même les portes et les fenêtres, se trouvent composés de matériaux métalliques bons conducteurs de l'électricité, et présentant parfois des masses continues de dimensions importantes situées à diverses distances des conducteurs du paratonnerre, et certainement appelées à jouer un rôle plus ou moins sérieux dans les phénomènes électriques accompagnant les orages.

« Ces parties métalliques des constructions doivent-elles, oui ou non, être reliées par de bons conducteurs électriques avec l'appareil du paratonnerre ?

« La même question se présente d'elle-même pour le réseau intérieur des diverses conduites d'eau, de gaz et de calorifères, non expressément désignées dans la lettre qui nous occupe, mais dont il faut prévoir l'existence dans les bâtiments dont il s'agit.

« Ces tuyaux de conduite destinés à porter l'eau, le gaz, la chaleur aux différents étages de l'édifice, doivent-ils également âtre mis en communication avec l'appareil du paratonnerre ?

« La réponse à faire à ces questions n'a pas paru douteuse à la commission : oui, il est indispensable, pour réaliser, de la manière la plus prudente, la meilleure préservation des effets de la foudre, d'établir de bonnes communications entre l'appareil du paratonnerre et toutes les pièces métalliques d'une certaiue importance existant à l'intérieur des bâtiments.

« Ajoutons que, s'il existe sur les bâtiments plusieurs paratonnerres et plusieurs conducteurs, se rendant dans des puits différents, les communications dont il s'agit devront atteindre autant que possible plusieurs des paratonnerres les plus voisins des pièces métalliques en question.

« Il peut être utile de rappeler, en terminant, que la commission, en formulant sa réponse dans les termes qui précèdent, a admis implicitement que le paratonnerre lui-

même était établi dans les meilleures conditions de fonctionnement, conformément aux principes les plus récents approuvés par l'Académie et que, notamment, la communication avec la terre ne laisse rien à désirer, ayant lieu par l'eau d'un puits qui ne doit tarir à aucune époque de l'année. »

— Sur les principes fondamentaux de la géométrie supérieure. Mémoire de M. A. Mouchot.

— M. C. Drobjasguin adresse, de Simféropol (Crimée), un mémoire intitulé : « La loi de substitution, la théorie dualistique et la théorie de constitution, considérées au point de vue de la dynamique ». Aucun extrait au *Compte rendu*, mais renvoi à MM. Cahours, Friedel, Troost.

— M. le colonel Perrier offre à l'Académie, au nom du Ministre de la guerre, les cartes exécutées sous sa direction, dans les ateliers du service géographique de l'armée.

— Sur certains problèmes dans lesquels on considère sur une courbe plane les arcs de même origine parcourus dans le même temps que les cordes correspondantes. Note de M. G. Fouret.

— Sur un théorème connu. Note de M. P. Serret.

— Sur l'exploseur-vérificateur de quantité et de tension. Note de MM. Louis de Place et Bassée-Crosse, présentée par M. Perrier.

— Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées. Note de M. Pionchon, présentée par M. Berthelot.

— Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Note de M. Em. Raoult, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'entraînement des corps dissous dans l'évaporation de leur dissolvant. Note de M. P. Marguerite Delacharlonny, présentée par M. Debray.

« L'ébullition tumultueuse de l'eau entraîne avec la vapeur une certaine quantité de particules liquides. Si l'eau portée à l'ébullition contient des sels dissous, ceux-ci se trouvent entraînés avec elle. Cet entraînement produit des concrétions calcaires dans les conduites de vapeur. Il se produit également aux températures inférieures à l'ébullition, même dans la simple évaporation à la température ordinaire.

« Les expériences ont porté sur un acide et une base et sur deux sels, l'un acide, l'autre alcalin; les résultats avec tous ces corps ont été identiques : l'évaporation de l'eau leur servant de dissolvant a entraîné dans l'air une partie des corps dissous.

. . . .

« Ce phénomène a été retrouvé dans des cas plus intéressants peut-être, parce qu'ils sortent du laboratoire pour se rapprocher des phénomènes naturels.

« Les observations ont été faites dans des bâtiments renfermant des sels acides; l'un d'eux contenait du sulfate de fer imprégné d'une solution saturée et acidifiée par les petites quantités d'acide sulfurique, l'autre de l'alun également mouillé par une petite quantité de liquide saturé et acide. Au-dessus de ces tas de sels, à différentes places dans les bâtiments et même à des distances notables de ceux-ci, on a placé des papiers imprégnés de dissolution d'hélianthine ou de tournesol, afin de constater si l'entraînement de l'acide dans l'air se faisait également dans ce cas, c'est-à-dire à l'ombre et à des températures ne dépassant pas la température minima du jour.

« On a reconnu rapidement aux magasins de sulfate de fer la présence de l'acide dans l'air; au bout de deux ou trois jours, les papiers avaient entièrement viré au rouge. Dans les magasins d'alun, la réaction a été moins rapide, mais tout aussi nette; pour ceux-ci, d'ailleurs, les sels étaient en cristaux moins fins et plus secs, d'où une évaporation moins grande.

« Des papiers au prussiate de potasse placés dans les mêmes conditions ont été colorés en bleu par la réaction combinée de l'acide et du sulfate de fer. Bien entendu, d'autres papiers placés dans la campagne n'ont donné lieu à aucun changement analogue. »

— Recherches sur les phosphates bimétalliques et sels congénères, et sur leurs transformations. Note de M. A. Joly, présentée par M. Berthelot. — « Un grand nombre de phosphates insolubles ou peu solubles dans l'eau peuvent être obtenus par double décomposition entre une dissolution de phosphate bibasique et une dissolution métallique; mais, suivant la nature du métal, le produit initial de la réaction est un phosphate trimétallique ou un phosphate bimétallique; mais, suivant la nature du métal, le produit final de la réaction est un phosphate trimétallique ou un phosphate bimétallique.

« Ainsi, dans le cas où la dissolution métallique est l'azotate d'argent, on obtient *immédiatement* un précipité jaune, *amorphe*, de phosphate triargentique, et la liqueur contient un acide libre.

« Dans d'autres cas, au contraire (sels de calcium, de strontium, de baryum, de manganèse), le produit *final* de la réaction est un phosphate bimétallique *cristallisé*. Au moment où l'on mélange les deux liqueurs, on observe la formation d'un précipité gélatineux dont la composition, si les liqueurs sont suffisamment étendues, diffère peu de celle d'un phosphate trimétallique. La liqueur est alors *acide* au tournesol, *neutre* au méthylorange, et renferme, par conséquent, un phosphate monométallique. Cette réaction première correspond à un état d'équilibre instable, corrélatif de celui qui existait précédemment dans la dissolution prétendue du phosphate bisodique. Je me propose d'établir, dans cette note, que la transformation du précipité gélatineux initial en un produit cristallisé résulte surtout d'une réaction chimique ultérieure entre le précipité et le liquide au sein duquel il a pris naissance.

— Saturation de l'acide arsénique normal par la magnésie et formation de l'arséniate ammoniaco-magnésien. Note de M. Ch. Blarez, présentée par M. Berthelot.

— Sur les phénomènes qui se produisent pendant le chauffage et le refroidissement de l'acier fondu. Note de M. Osmond, présentée par M. Troost.

« Dans une précédente communication (séance du 26 octobre 1876, *Moniteur scientifique*, livr. 540, décembre, p. 1427), j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie des phénomènes qui se produisent pendant le chauffage et le refroidissement de l'acier fondu, entre la température ordinaire et 800°. J'ai poussé cette étude jusqu'à 1200° sur les mêmes échantillons et obtenu quelques résultats qui complètent les premiers. »

L'auteur examine successivement : *Fer fondu contenant* 0.16 *pour* 100 *de carbone*, — *Aciers contenant* 0.57 *et* 1.25 *pour* 100 *de carbone*, — *Influence du milieu gazeux.*

— De l'influence du silicium sur l'état du carbone dans les fontes. Note de M. Ferdinand Gautier, présentée par M. Troost.

— Sur l'eau de combinaison des aluns. Note de M. E.-J. Maumené (extrait).

« Lorsque j'ai fait connaître la véritable composition de l'alun alumino-potassique (composition conforme à l'indication de ma théorie générale, dont j'ai donné d'autres preuves importantes), présentant 28 éq. 73 d'eau, et non 24, comme on l'affirmait partout, il m'a paru nécessaire de chercher si le mode de dessiccation ordinaire, abandon du sel sous une cloche à côté d'une masse un peu grande d'acide sulfurique concentré, vers + 15°, conduisait à l'hydrate de la formule reçue, 24 HO.

« Une expérience, poursuivie depuis le 6 juin jusqu'au 21 novembre dernier, c'est-à-dire pendant cent soixante-sept jours, montre que la perte d'eau, dans une atmosphère séchée par un acide sulfurique de composition *peu éloignée* de la formule SO^3,HO, ne correspond, par des états tant soit peu stationnaires, à aucune formule précise pour l'hydrate 24 HO ou même des hydrates voisins »

— Chaleur de neutralisation des acides méconique et mellique. Note de MM. H. Gal et E. Werner, présentée par M. Cahours.

— Contribution à l'étude des fruits fossiles de la flore éocène de la France occidentale. Note de M. Louis Crié, présentée par M. Chatin.

— Les maladies de l'olivier et la tuberculose en particulier. Note de M. L. Savastano, présentée par M. Duchartre.

— Sur le rayon vert. Extrait d'une lettre de M. de Maubeuge à M. Mascart.

« L'auteur, qui bien des fois a observé ce phénomène, explique qu'on appelle *rayon vert*, coloration émeraude, ce phénomène particulier qu'on observe une seconde ou une demi-seconde de temps, au moment où le disque du soleil disparaît derrière l'horizon et à cet instant où l'on n'aperçoit plus qu'un très petit segment de sa surface.

« Il a observé le même phénomène, lui et son aide, au lever du soleil, derrière des montagnes élevées de 1° à 2° au-dessus de l'horizon.

« Il n'a jamais observé de rayon vert ni à la lune ni à aucune étoile, quoiqu'il ait souvent, sous les tropiques, vu ces astres émerger de l'horizon. »

— Le canal indo-européen et la navigation de l'Euphrate. Note de M. Émile Eude, présentée par M. Janssen.

Séance du 13 décembre. — M. Chauveau continue la publication de son mémoire sur le glycose, le glycogène et la glycogénie. Cette troisième partie, qui termine le mémoire de MM. Chauveau et Kaufmann, conclut ainsi :

« Aujourd'hui il n'y a plus à hésiter sur l'adoption des conséquences de cette démonstration : ce sont précisément celles que le présent travail a pour but de développer.

« Nous arrêtons là nos études. Pour les débarrasser de toute complication, nous les avons établies sur des expériences dans lesquelles, les animaux étant soumis au jeûne, il n'y a eu à tenir aucun compte de l'alimentation.

« Dans ces conditions simples, on voit le foie fournir constamment de la glycose au sang (Cl. Bernard). Cette glycose, incessamment cédée aux organes dans les capillaires de la circulation générale (A. Chauveau), constitue le principal aliment des combustions organiques, sources de la chaleur animale et du travail musculaire, car cet aliment prend au sang la majeure partie de l'oxygène absorbé dans les capillaires; de plus, toutes les conditions qui modifient les combustions modifient dans le même sens la quantité de glycose consommée par les organes (A. Chauveau et Haufmann).

« La production de la chaleur et du travail mécanique est si bien liée, dans l'économie animale, à la fonction glycogénique et à la combustion de la glycose, que le foie verse cette substance plus abondamment dans le sang quand un ou plusieurs appareils d'organes fonctionnent activement (A. Chauveau et Kaufmann).

« A l'inverse, quand, à la limite extrême de l'abstinence prolongée, le foie ne reçoit plus, de l'économie épuisée, les matériaux nécessaires à l'exercice de la fonction glycogénique, le sucre disparaît complètement de la masse du sang, d'où arrêt des combustions, refroidissement, mort (A. Chauveau).

« Voilà les faits fondamentaux qui forment les conclusions définitives de notre travail. »

— L'Académie procède à l'élection d'un membre dans la section d'anatomie et de zoologie, par suite de la mort de M. Henri Milne-Edwards.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 53,

M. Sappey obtient.	33	suffrages.
M. Ranvier —	10	—
M. Dareste —	8	—

Il y a deux bulletins blancs.

M. Sappey, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

Après cette élection, le secrétaire lit une série de mémoires dont nous ne pouvons donner que les titres, ces mémoires étant peu susceptibles d'analyse ou s'éloignant de nos études habituelles.

— Sur une épidémie de fièvre typhoïde qui a régné à Pierrefonds en août et en septembre, par M. P. Brouardel.

— Sur la formation de bilobites à l'époque actuelle. Note de M. Ed. Bureau.

— Sur les moyens de réduire les accroissements momentanés de vitesse dans les machines munies de régulateurs à action indirecte. Mémoire de MM. A. Bérard et H. Leauté, présenté par M. Sarrau.

— Observations de la comète 1886 (Finlay), faites à l'observatoire de Bordeaux, par M. F. Courty.

— Démonstration pratique de l'existence de la nutation diurne. Note de M. Folie, présentée par M. Faye.

— Sur certains problèmes d'isochronisme. Note de M. G. Fouret.

— Sur un théorème relatif au mouvement permanent et à l'écoulement des fluides. Note de M. Hugoniot, présentée par M. Sarrau.

— Sur le coefficient de détente d'un gaz parfait. Note de M. Félix Lucas, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Sur le coefficient de pression des thermomètres et la compressibilité des liquides. Note de M. Ch.-Ed. Guillaume, présentée par M. Broch.

— Sur la nature des actions électriques dans un milieu isolant. Note de M. A. Vaschy, présentée par M. Cornu.

— Électrodynamomètre absolu. Note de M. H. Pellat, présentée par M. Lippmann.

— La sténo-télégraphie. Note de M. G.-A. Cassagnes, présentée par M. Mascart.

— Sur un mode d'érosion des roches, par l'action combinée de la mer et de la gelée. Note de M. J. Thoulet, présentée par M. Berthelot.

— Sur quelques réactions colorées des acides arsénique, vanadique, molybdique et arsénieux, ainsi que des oxydes d'antimoine et de bismuth. Note de M. Lucien Lévy, présentée par M. L. Troost.

— Le fœhn et son origine cosmique. Note de M. Ch. Zenger.

— Phénomènes thermiques qui accompagnent la précipitation des phosphates bimétalliques et sels congénères. Note de M. A. Joly, présentée par M. Debray.

— Chaleur de neutralisation des acides glycérique et camphorique. Note de MM. Gal et E. Werner, présentée par M. Cahours.

— Sur l'organisation et les métamorphoses de l'*Aspidiotus* du laurier-rose. Note de M. Lemoine, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'appareil aquifère des *Calophyllum*. Note de M. J. Vesque, présentée par M. Duchartre.

— Examen d'eaux minérales de Java. Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur une nouvelle situation des roches nummulitiques de Biarritz. Note de M. de Folin, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'importance et la durée de la période pliocène. Note de M. Ch. Depéret, présentée par M. Albert Gaudry.

— Des reptiles et des poissons trouvés dans les grottes de Menton (Italie). Note de M. Émile Rivière, présentée par M. Albert Gaudry.

— Sur la tempête du 8 décembre 1886. Note de M. Fron, présentée par M. Mascart.

« La dépression barométrique qui a accompagné la bourrasque du 8 décembre 1886 est une des plus importantes parmi celles qui se sont fait sentir en France depuis la création du service météorologique par Le Verrier, c'est-à-dire depuis trente ans.

« Au centre des tempêtes qui traversent les parages de l'Angleterre, et dont nous subissons l'influence, le baromètre descend quelquefois à 730, 720, 710 millimètres ; un minimum inférieur à 700 millimètres est tout à fait exceptionnel. Le 8 décembre, la pression a baissé jusqu'à 696 millimètres au nord de Liverpool (dans la station de Barrow in Furness, près de Stonyhurst).

« Cette tempête a suivi d'ailleurs la route habituelle. Elle aborde, le 8 au matin, le nord de l'Irlande, avec un minimum barométrique de $700^{mm}5$; elle se dirige vers l'est-sud-est et traverse la mer d'Irlande en se creusant davantage (minimum de $696^{mm}2$). Le 9, elle est au milieu de la mer du Nord; le 10, au sud de la Norvège dont elle remonte les côtes dans les journées du 11 et du 12.

« Dès le 8 au matin, les vents soufflent avec violence sur toutes les côtes d'Angleterre, des Iles Britanniques et de la France, leur direction étant réglée par la loi ordinaire. Le 8, à 6 heures du soir, les cartes météorologiques mettent nettement en évidence ce qu'on appelle l'*œil de la tempête*, car, dans les environs de Nairn, Aberdeen, Luth, Adrossan, le vent est faible, quoique le baromètre soit au-dessous ou voisin de 703 millimètres.

« D'après les correspondances de la Grande-Bretagne, la côte sud d'Angleterre est couverte d'épaves; à l'intérieur, et surtout en Irlande, les dégâts sont énormes. Des orages avec chutes de foudre ont accompagné l'ouragan. Quant aux sinistres maritimes, il est impossible de les évaluer : plusieurs des canots de sauvetage eux-mêmes ont été perdus avec les hommes qui les montaient. »

CORRESPONDANCE

NÉCESSITÉ D'UN ERRATA

Nous recevons de M. Ph. Delahaye, rédacteur du *Journal des usines à gaz*, la lettre suivante au sujet d'une erreur grave qui a été commise dans le dernier numéro de décembre, au sujet du prix de l'éclairage au pétrole. Nous nous empressons de publier cette lettre et d'en remercier l'auteur. Dr Q.

« J'ai lu avec beaucoup d'intérêt l'article relatif au pétrole (conférences de M. B. Redwood), et j'ai remarqué à la page 1369 (numéro de décembre) une erreur assez grave, que je m'empresse de vous signaler. Le traducteur (1) a pris l'indication *grs* du texte anglais pour l'abréviation *grammes*, tandis que c'est l'abréviation de *grains*.

« Il s'ensuit que tous les chiffres de la consommation de pétrole par bougie-heure doivent être multipliés par 0.04667 pour être exacts. Le paragraphe 6 de la page 1369 : « On peut admettre, etc. », suffit d'ailleurs à faire reconnaître cette erreur de traduction, car le prix indiqué de 1 fr. 93 cent. ne se comprend que s'il s'agit de *grains* et non de *grammes* : le calcul est facile à faire.

« Toutes les personnes au courant des questions d'éclairage savent que la lampe à pétrole donne la carcel pour 40 grammes environ à l'heure, suivant la qualité de l'huile et de la lampe. Mais comme votre publication jouit d'une autorité incontestée et que certaines personnes pourraient reproduire sous votre responsabilité les chiffres du numéro de décembre, je crois utile de vous indiquer une rectification indispensable. »

EMPLOI DU VERNIS D'ANILINE AU NOIR D'ANILINE
POUR LA CONSERVATION DES CUIRS.

L'acide tannique (extrait de noix de Galles), cachou, sont des substances très favorables au développement des spores de mucédinées.

Une solution de tannin, ou d'un tannate métallique tel que tannate de zinc, de fer, de cuivre, abandonnée au contact de l'air, se remplit rapidement de moisissures, et sous

(1) Le traducteur avait bien mis grains, mais l'erreur du compositeur lui a échappé à la correction.

l'influence de celles-ci le tannin disparaît bientôt, il y a absorption considérable d'oxygène avec production d'acide gallique.

Beaucoup de sels minéraux, entre autres les sels de zinc et de fer, ont pour effet lorsqu'ils sont associés au tannin d'augmenter la production des mucédinées ; leur développement croît en raison directe du poids du sel jusqu'à une limite maxima au-dessus de laquelle le sel devenant antiseptique, la végétation s'affaiblit et finit même par périr.

Les spores de mucédinées sont beaucoup plus résistantes à l'action des antiseptiques que les bactéries, bien longtemps après la disparition de celles-ci, les premières se développent encore avec vigueur, et leur prolifération n'est enrayée que par une dose quelquefois centuple de celle qui suffirait à anéantir et arrêter toute fermentation provoquée par les microbactériens.

Les travaux de M. Pasteur et de M. Raulin ont jeté la lumière sur cette question de l'influence des éléments minéraux par rapport au développement des schizophytes en général, ils ont pu créer des milieux exclusivement minéraux très favorables à la culture de nombreuses espèces de moisissures et de bactéries.

Il devient dès lors facile de comprendre quel rôle peuvent jouer les tannates, et en particulier les tannates de fer, dans les accidents désastreux qui surviennent à la surface et à l'intérieur des cuirs quelque temps après la fabrication.

Le cuir est essentiellement hydrophile, il tend à s'emparer de l'humidité de l'atmosphère ambiante, et par cela même fournit à la moisissure un terrain humide qui lui convient à merveille ; si aux tannates formés on ajoute les substances azotées qu'il contient, on se trouvera en présence d'un terrain où tout ce qui est favorable à l'éclosion des végétaux inférieurs se trouve réuni.

Le peu de pouvoir antiseptique d'un grand nombre de sels métalliques envers les moisissures en écarte l'emploi dans le tannage des cuirs par suite de la trop grande quantité exigée pour un poids donné de cuir et de l'altération des peaux qui serait la suite de cet excès.

En effet, certains sels très antiseptiques envers les bactéries, le sulfate de cuivre par exemple, n'empêche pas, même à l'état de saturation, la naissance des mucédinées.

Le bichromate, lui, est plus actif, mais il possède le grave inconvénient de brûler et de durcir les cuirs.

Certains sels, tels que l'azotate d'argent, le chlorure d'or, seraient efficaces, mais leur prix de revient en interdit l'emploi, il ne reste donc que les sels de mercure.

Le cuir traité par le bichlorure de mercure en solution à 1/1000 ne présenterait aucun danger dans la pratique, mais ce sel devra être introduit avant l'opération du suifage ; c'est donc une manipulation qui doit s'effectuer chez le tanneur, et il est à craindre que celui-ci ne cherche à se dérober à cette obligation qui l'oblige à un supplément de main-d'œuvre ayant à ses yeux le grave défaut de prolonger la durée de la marchandise livrée.

On peut échapper à l'emploi d'un sel de mercure en interdisant à un excès d'humidité et à l'oxygène de pénétrer les cuirs, et, pour ce, en faisant usage d'un vernis noir, souple, insoluble à l'eau, antiseptique, exempt de sels de fer.

Un vernis à l'aniline me semble présenter toutes les garanties à cet égard ; en effet, si l'aniline est volatile, le noir appliqué est un composé de cette substance, il forme ainsi une combinaison douée d'un pouvoir toxique envers les mucédinées, de plus son adhérence et sa cohésion sont si parfaites à la surface du cuir, qu'il ne peut exister d'envahissement en profondeur.

Différents échantillons de cuirs noircis, vernis par ces procédés sur une seule face ou sur deux, ou non vernis, furent mis en expérience ; voici en détail quelle fut la marche suivie :

1° Tous les échantillons furent indistinctement mis à macérer pendant deux heures dans un liquide nutritif, de façon à exagérer la chance d'infection.

2° Au sortir du bain, les échantillons furent légèrement essorés, puis disposés dans une chambre humide maintenue à 25°,30 centigrades, après avoir été préalablement ensemencés avec des spores de différentes mucédinées.

Des *moisissures nombreuses ne tardèrent pas* à *éclore* sur toutes les surfaces dépourvues du vernis protecteur.

Après un mois d'incubation il n'a pas été possible de découvrir sur les surfaces vernies *la moindre fructification* cryptogamique.

Le vernis n'était pas altéré, il avait conservé sa souplesse, son adhésion et son brillant.

Il est donc prouvé que, par son application sur le cuir, le vernis d'aniline au noir d'aniline est un agent efficace pour la conservation des cuirs, même lorsqu'ils sont soumis aux épreuves les plus funestes pour leur conservation.

L. Benoist,
Micrographe adjoint
à l'Observatoire de Montsouris.

Paris, le 18 novembre 1886.

SUR LES CAUSES DU JAUNISSEMENT RAPIDE DU PAPIER

Par M. le professeur Wiesner

M. le docteur Leithe, directeur de la bibliothèque de l'École technique supérieure à Vienne, s'étant aperçu du jaunissement rapide des livres de cette bibliothèque, publiés il y a une vingtaine d'années, prit le parti de me prier de rechercher les causes de cette modification fâcheuse.

Les données que j'avais trouvées sur cette question dans la littérature technique ne suffirent pas pour expliquer les causes du jaunissement des papiers actuellement fabriqués. C'est ce qui me décida à entreprendre dans cette voie quelques recherches, dont je publie ici les résultats.

On sait qu'il faut distinguer le jaunissement du papier qui survient à la suite d'un long espace de temps de celui que montrent les papiers actuellement fabriqués, étant exposés à l'air. On attribue le premier à une humification des substances organiques constituant le papier; mais,jusqu'ici, aucunes expériences concluantes ne sont venues à l'appui de cette conception. Quant au jaunissement *rapide,* les causes en sont encore moins comprises. Il n'aurait lieu que dans les papiers de bois râpé; le bois à feuilles donnerait un papier plus sujet au jaunissement rapide que le bois à flambeau; les papiers obtenus du jeune bois jauniraient d'une manière excessivement rapide. On considère aussi le jaunissement de cette sorte comme étant dû à l'humification rapide des fibres de bois, humification secondée par l'humidité. M. le professeur Hoyer paraît aussi accepter cette dernière hypothèse, bien qu'il existe des faits qui donnent lieu de croire que la lumière et la teneur de l'air atmosphérique en ammoniaque jouent un rôle important dans le jaunissement du papier.

Je me dispense de citer d'autres explications du même phénomène, qui se trouvent dans différentes publications et qui sont évidemment erronées.

Pour mes recherches, j'ai employé d'abord des papiers de bois râpé. Des morceaux en ont été exposés à la lumière du soleil et ont été de temps en temps comparés avec des échantillons de mêmes papiers gardés en un endroit obscur. Quand le soleil était haut, et les rayons incidents étaient par conséquent à peu près perpendiculaires, le jaunissement du papier était déjà appréciable au bout d'une heure. Pour acquérir la certitude que ce n'était pas la température élevée à laquelle les papiers étaient exposés pendant l'expérience qui en déterminait la modification, j'ai chauffé à la même température quelques échantillons gardés en obscurité, et aucune trace de jaunissement n'en a pu être appréciée. Dès lors, il a fallu admettre que *la lumière est pour beaucoup dans le jaunissement des papiers de bois râpé.*

Si un morceau de papier est exposé, dans le vide, aux rayons du soleil, même après plusieurs mois de réaction,aucune trace de jaunissement n'est appréciable; le jaunissement ne survient pas aussi, si de la vapeur d'eau est introduite dans le vide. Cette

expérience montre qu'en outre de la lumière, c'est encore l'air atmosphérique qui détermine le jaunissement du papier. Étant donné que l'azote et l'acide carbonique se comportent avec le papier de bois d'une manière tout à fait indifférente, il est incontestable que *le jaunissement du papier est dû à une oxydation déterminée par la lumière.*

Si un morceau de papier de bois râpé est enfermé dans un tube à essai contenant un peu d'acide sulfurique, et exposé au soleil, ce n'est qu'après plusieurs mois qu'un faible jaunissement en devient appréciable. Il s'ensuit que *l'humidité favorise surtout le jaunissement, bien qu'elle n'y soit pas absolument indispensable.*

L'intensité de la lumière et notamment la réfrangibilité des rayons de celle-ci exercent une grande influence sur le jaunissement du papier de bois.

Quant à l'intensité de la lumière, je ferai remarquer qu'un papier de bois déterminé, étant exposé pendant 6 jours à la lumière diffuse (sur une fenêtre donnant sur le nord), atteint le même degré de jaunissement qu'étant exposé pendant 1 heure 1/2 aux rayons directs du soleil.

Dans la lumière de gaz, le jaunissement du papier est tellement faible qu'il n'est observable qu'après un long espace de temps. Voici l'expérience qui l'a démontré :

Un morceau de papier de bois a été placé, le 27 février 1886, dans une chambre obscure devant une flamme de gaz au pouvoir éclairant de 8 bougies, à une distance de 75 centimètres de celle-ci. *Ce n'a été qu'après quatre mois de l'action de la lumière de gaz qu'est survenu un léger jaunissement du papier, pareil à celui qui survient après 2 heures d'action de la lumière du soleil.*

L'action faible de la lumière de gaz par rapport à l'action de la lumière du soleil, diffuse et directe, tient plutôt à la différence de réfrangibilité qu'à la différence d'intensité que manifestent les lumières de ces deux sources. Cette conclusion résulte de l'expérience suivante :

Une cloche de verre à doubles parois (cloche *Senebier*) est remplie d'une solution de bichromate de potasse, et une autre est remplie d'*eau céleste* (solution de l'hydrate d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque). La force des solutions et l'épaisseur de leurs couches dans les deux cloches sont choisies de façon que la première,— que nous désignons comme cloche *jaune*, — ne laisse passer que les rayons compris ente le *rouge* et le *vert*, et l'autre,— la cloche *bleue*,— ne laisse passer que les rayons compris entre le *vert* et le *violet*.

Tandis que, sous la cloche *bleue*, le jaunissement du papier survient très rapidement, surtout sous l'action directe des rayons solaires,il ne se produit presque aucune modification dans le papier placé sous la cloche *jaune*. Étant donné que les plaques et les papiers photographiques (sensibles à la lumière) se comportent de la même manière avec les deux cloches, *il en résulte que ce sont les rayons très réfrangibles* (compris entre le *bleu* et l'*ultra-violet*) *qui déterminent le jaunissement du papier de bois.*

Ainsi que l'on sait, la flamme du gaz émet principalement des rayons peu réfrangibles et n'émet que très peu de rayons très réfrangibles, ce qui explique suffisamment le fait que, dans les conditions ordinaires, cette flamme ne peut pas être employée à photographier.

C'est pourquoi elle ne peut aussi exercer presque aucune influence sur le papier de bois.

Quelques modifications chimiques qui surviennent à la suite du jaunissement du papier se laissent facilement définir. Afin de rendre ces modifications plus compréhensibles, je dirai quelques mots sur les propriétés chimiques de la cellulose lignifiée.

On admettait auparavant que les tissus lignifiés contenaient, en outre de la cellulose, un autre corps chimique, la *lignine*. Cette substance, désignée aussi très mal à propos comme « matière incrustée », est, d'après mes recherches personnelles et celles de mes élèves, un conglomérat de plusieurs corps, dont font partie la vanilline, la coniférine, une substance peu connue se colorant par l'acide chlorhydrique en jaune, et plusieurs espèces de gommes. La vanilline qui, d'après nos recherches, détermine la réaction dite « de corps ligneux », peut être démontrée par la phloroglucine et l'acide

chlorhydrique, et la coniférine par un excès de phénol, d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Les réactifs dernièrement nommés, colorent la coniférine en bleu, surtout à la lumière du soleil.

Sous l'action de la lumière, la vanilline et la coniférine sont détruites, et la substance se colorant par l'acide chlorhydrique en jaune reste intacte. — Dans un papier de bois bruni au soleil, la coniférine ne peut pas être découverte par l'acide chlorhydrique et le phénol. La présence de la vanilline se laisse, au contraire, facilement constater. Seulement, la comparaison entre la teneur du papier bruni en vanilline et la teneur du papier frais ou du bois frais, fait ressortir que, dans le premier cas, une diminution considérable de la quantité de cette substance est déterminée par le jaunissement du papier.

Une diminution de la quantité d'amidon peut aussi être observée dans le papier jauni, qui donne avec la teinture d'iode une coloration bleue relativement très faible, même après avoir été au préalable acidulé par l'acide chlorhydrique.

Sous l'action de la soude caustique, le papier jauni à la lumière brunit notablement. Le papier jauni ne se laisse décolorer ni par l'eau ni par l'éther ou l'alcool, même à la température d'ébullition.

Étant donné que ce sont les parties intégrantes de la cellulose *lignifiée* qui déterminent le jaunissement du papier à la lumière, il est évident que tous les papiers qui contiennent n'importe quelle partie des tissus lignifiés sont sujets à cette modification, et que tous les papiers de bois dont les fibres sont complètement délivrées de la « substance ligneuse » ne jaunissent pas sous l'action de la lumière. Aux papiers de cette dernière sorte appartiennent ceux dont les fibres s'obtiennent du bois au moyen des agents chimiques, et dont l'usage est devenu tellement répandu dans ces derniers temps.

La paille contient dans ses vaisseaux de la « substance ligneuse ». Si elle n'est pas complètement blanchie, elle donne un papier qui jaunit à la lumière, bien que moins rapidement que le papier de bois râpé.

Tous les papiers fabriqués avec des fibres non lignifiées ne sont pas sujets au jaunissement. Ils gardent leur couleur primitive étant exposés à l'air, soit en lumière, soit en obscurité, pourvu qu'ils soient protégés contre la poussière. Les petites quantités d'ammoniaque qui se trouvent toujours dans l'air atmosphérique ne paraissent exercer aucune influence sur les papiers de bois râpé. Mais ces papiers se colorent, aussitôt qu'ils sont mis en contact avec les vapeurs d'ammoniaque ; ils perdent cette coloration, étant exposés à l'air ou aux vapeurs de l'acide acétique.

Du développement ci-dessus il découle que, pour la conservation des ouvrages imprimés sur du papier de bois râpé, la lumière diffuse et l'air sec sont des conditions d'une importance absolue. La lumière du gaz ne détermine presque pas le jaunissement du papier, à cause de sa petite teneur en rayons très réfrangibles. Pour la lumière électrique, c'est le contraire qui a lieu. Il en résulte que, par rapport à la conservation des ouvrages, la lumière du gaz est préférable, pour l'usage, dans les bibliothèques, à la lumière électrique.

(*Dingler's Polytechnisches Journal.*) J. E.

SUR LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU BICHROMATE DE SOUDE

Par Nicolas Walberg.

Il y a deux ans, une quantité considérable de bichromate de soude a été importée en Russie et offerte à un prix plus bas que celui du bichromate de potasse. Comme directeur de la seule fabrique de bichromates qui existe en Russie, j'ai été obligé de rechercher, en vue de parer à cette concurrence étrangère, un moyen de fabriquer commercialement le bichromate de soude. J'ai réussi à obtenir, d'après la méthode que je vais décrire, 40 tonnes environ de bichromate et 10 tonnes de sel neutre.

Pour l'obtention du bichromate de soude neutre, Na^2CrO^4, 6 parties de minerai de

chrome pulvérisé (contenant 44 pour 100 Cr^2O^3), 3 parties de soude calcinée (contenant 92 pour 100 Na^2CO^3) et 3 parties de craie étaient calcinées pendant 8 heures dans la flamme oxydante d'un four qui pouvait contenir à la fois une tonne de mélange.

La masse, tant que chaude, était soumise à un lavage méthodiique de façon que la solution obtenue eût une force de 40° Baumé. La solution était bouillie dans une chaudière de fer jusqu'à ce qu'elle eût atteint la force de 52° Baumé et était versée dans une caisse garnie de plomb. Après le refroidissement de la solution, des cristaux en aiguilles jaunes s'en déposaient dont la constitution chimique était de $Na^2CrO^4 10 H^2O$. Ce sel étant très soluble dans l'eau, les particules de la solution mère adhérentes aux cristaux ne pouvaient pas être éliminées par le lavage, et l'on était forcé d'avoir recours à un appareil centrifuge. Les cristaux purifiés étaient introduits dans une chambre à sécher, bien aérée, dont la température ne devait pas dépasser 30° centigrades. Ici, ils se réduisaient en une poudre jaune, après avoir perdu toute leur eau de cristallisation.

Le chromate de soude neutre ainsi obtenu avait la composition suivante :

Chromate de soude neutre, Na^2CrO^4	96.60	pour 100
Sulfate de soude	0.92	—
Résidu insoluble dans l'eau	0.40	—
Eau	1.28	—
	100.00	

Obtention du bichromate de soude. — Le bichromate de soude importé de l'Allemagne présente une poudre rouge orangé qui attire vivement l'humidité et devient déliquescente à l'air. L'analyse en a donné la composition suivante :

Acide chromique	67.98	pour 100
Eau	4.11	—
Résidu insoluble	0.4	—
Acide sulfurique anhydre	2.93	—
Chlore	0.39	—
Oxyde de chrome, oxyde de fer, alumine	0.05	—
Potassium	Traces.	
Sodium	24.14	—

L'analyse qualitative a en outre montré la présence du chromate de soude neutre.

Je me suis convaincu, d'après les expériences faites dans mon laboratoire, que plus le chromate de soude est pur, c'est-à-dire plus il contient d'acide chromique, plus il est déliquescent à l'air. C'est pourquoi j'ai décidé de fabriquer du bichromate de soude dont la teneur en acide chromique ne dépasserait pas 72.5 pour 100. Comme matière première pour cette fabrication, j'ai choisi le monochromate de soude cristallisé que je viens de mentionner, parce que les solutions concentrées de chromate de soude, étant bouillies, se décomposent, en donnant naissance à l'oxyde de chrome. Une fois, j'ai essayé de convertir le sel neutre, avant qu'il se fût déposé de la solution mère, en sel acide, et dans ce but, j'ai traité la solution originelle par l'acide sulfurique. Mais j'ai obtenu du bichromate de soude d'une couleur rouge jaune qui était due à la présence de l'oxyde de chrome.

Afin d'éviter autant que possible la décomposition du sel neutre pendant l'évaporation de l'eau mère, j'ai tâché d'obtenir des eaux mères, aussi fortes que possible, ce qui a donné, au surplus, une économie de combustible pendant l'évaporation subséquente. Pendant le refroidissement des eaux mères, de l'oxyde de chrome s'est déposé conjointement avec le chromate neutre; mais il m'a été facile de séparer les cristaux de ce dernier d'avec l'oxyde de chrome.

Ces cristaux étaient dissous dans de l'eau chauffée préalablement à la température d'ébullition. Je dissolvais une quantité de sel neutre suffisante pour former une solution de 40° Baumé. Il était ajouté à la dernière assez d'acide sulfurique pour convertir entièrement le sel neutre en sel acide. L'achèvement de la réaction était déterminé par un papier couvert d'un mélange d'amidon et d'iodure de potassium. Le moindre excès

d'acide sulfurique déterminait, après la transformation du sel neutre en sel acide, un dépôt d'iode et une coloration brune du papier. A la solution chaude ainsi obtenue assez de sel neutre était ajouté pour que le produit final contînt 72.5 pour 100 d'acide chromique.

Cette solution, qui contenait du sulfate de soude, du chromate de soude neutre et du chromate de soude acide, était fortement refroidie dans une caisse garnie de plomb. Le sulfate s'en déposait en majeure partie, et les chromates restaient en solution. Pour le refroidissement des solutions, je me servais, pendant l'hiver, du froid naturel, en exposant les caisses à cristallisation dans un espace non chauffé. Pendant l'été, j'employais une cave couverte de terre et divisée par une cloison en deux parties inégales. Dans la plus grande étaient déposées les caisses contenant les solutions, et l'autre était remplie de glace que l'on renouvelait quand besoin était. Le refroidissement des solutions jusqu'à + 1° centigrade suffisait complètement pour isoler le sulfate de soude. Après la réduction de la température de la solution à ce degré, les eaux mères étaient soutirées par un siphon ; les cristaux de sulfate de soude étaient recueillis sur un sas et lavés avec de l'eau froide.

Les eaux mères soutirées montraient, tant que froides, une force de 40° à 42° Baumé. Elles étaient filtrées par un presse-filtre et évaporées à siccité dans un bac de fer sur un feu libre. Pendant la dessiccation, la masse se prenait en mottes, qui étaient cassées avec des bâtons de fer et remuées, afin de ne pas les laisser brûler. La masse, complètement desséchée, présentait des mottes grosses comme un œuf. Elle était moulue dans un moulin simple et puis dans un moulin à rouleaux, ce qui la réduisait en une poudre très fine.

Le bichromate de soude étant, à la suite de sa plus grande solubilité, plus toxique encore que le bichromate de potasse, les deux moulins étaient couverts d'une enveloppe épaisse et mis en communication avec la cheminée, vers laquelle un fort courant d'air emportait toutes les poussières. Les tonneaux, garnis de papier, étaient placés sous le moulin à rouleaux et se remplissaient directement de bichromate de soude.

Le produit ainsi obtenu était une fine poudre rouge orangé et avait la composition suivante :

Acide chromique	72.30
Soude	26
Acide sulfurique anhydre	1.40
Chlore	Trace.
Résidu insoluble	Trace.
Eau	0.10

Ce qui correspondait à :

Bichromate de soude	81.59
Chromate de soude	16.08
Sulfate de soude	2.23

(*Dingler's Polytechnisches Journal.*) J. E.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Septembre 1886 (Du 29 août au 18 septembre).

I. — BRODUITS CHIMIQUES.

— 175711. — 23 avril 1886, Héroult, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé électrolytique pour la préparation de l'aluminium.

— 175768. — 29 avril 1886, Oriolle, quai de la Fosse, 86, Nantes. — Distillateur à cycle *Oriolle*.

— 175805. — 28 avril 1886, Capper, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements apportés aux appareils destinés à la fabrication du bicarbonate de soude par le procédé soude-ammoniaque.

— 175837. — 30 avril 1886, Ladewig, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés aux procédés de fabrication de carton et de papier d'amiante hydrofuges et incombustibles.

— 175841. — 30 avril 1886, Cazeneuve, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Fabrication industrielle des camphres chlorés.

— 175895. — 3 mai 1886, Pochet, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de fermeture des bocaux, vases, etc.

— 175903. — 7 mai 1886, Meyer fils, élisant domicile chez le sieur Romond, à Belfort. — Préparation du bioxyde d'azote et de composés nitreux au moyen de cristaux de chambres de plomb (sulfate de nitrosyle).

— 175985. — 7 mai 1886, Société anilinoel Fabrik. A. Wüffing, représentée par Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouveau procédé pour traiter les mélanges composés d'orthotoluidine et de paratoluidine, de manière à en séparer la paratoluidine en réduisant l'orthotoluidine en orthoamidoazotoluol.

— 176025. — 10 mai 1886, Weiss, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé de production de composés blanchissants à l'alumine.

— 176056 — 11 mai 1886, Schnurmann et Closs, représentés par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau système de chauffage applicable à la préparation de la matière de sulfite dans la fabrication de la cellulose et emploi de bouilloires en béton, en combinaison avec des appareils de chauffage et de circulation.

— 176105. — 12 mai 1886, Landsberg, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication des métaméthoxyparanitrobenzoldéhyde dans le but de son application à la fabrication de la vanilline.

176151. — 1er mai 1886, Delarbre (Joseph), représenté par Delarbre (Félix), à Réauville (Drôme). — Traitement des sulfates de chaux naturels pour en obtenir l'acide sulfurique et des ciments ou grappiers artificiels.

— 176168. — 15 mai 1886, Hutchison, représenté par Brandon, rue Laffite, 1, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication des lubrifiants. (*Brevet anglais.*)

— 176180. — 17 mai 1886, Belou, rue de la Chaussée-d'Antin, 44, Paris. — Nouveau moyen de produire économiquement l'hydrogène destiné aux usages industriels.

— 176191. — 17 mai 1886, Wenotland, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé d'utiliser les résidus provenant dans les sucreries de la préparation de la strontiane.

— 176235. — 19 mai 1886, Strasser, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour la fabrication de gomme artificielle en morceaux ou liquide.

II. — MATIÈRES COLORANTES, ENCRES.

— 175748. — 24 avril 1886, Cuzas, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé pour l'obtention directe du noir absolu d'aniline.

— 175835. — 30 avril 1886, Société Badische anilin et soda Fabrik, représentée par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Préparation d'une matière colorante jaune, la *gallo-flavine,* dérivée de l'acide gallique.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE ET PUBLICATIONS NOUVELLES

Traité élémentaire de Chimie organique, par M. BERTHELOT, membre de l'Institut, professeur au collège de France, et E. JUNGFLEISCH membre de l'Académie de médecine, professeur à l'Ecole de pharmacie. — 2 vol. in-8°, ensemble 1174 pages avec 172 figures dans le texte, 3e édition. — Prix : 25 francs.

Cet ouvrage, dont la valeur est considérable et dont le succès se maintient malgré la quantité de traités de chimie qui encombrent les bibliothèques, prouve suffisamment l'importance qu'on attache à tout ce qu'écrit M. Berthelot. Publié par ce chimiste seul en 1872, ce traité est, depuis la 2e édition, signé aussi par M. Jungfleish. M. Berthelot, de plus en plus absorbé par ses recherches multipliées auxquelles il vient encore d'ajouter le lourd fardeau d'un ministère, a senti la nécessité d'avoir un collaborateur et s'est adjoint M. Jungfleisch. Il ne pouvait faire un meilleur choix. Ce dernier, en effet, est pour M. Berthelot un colloborateur d'autant plus précieux que, chimiste consommé, il est, de plus, familiarisé avec la langue allemande, au courant de tout ce qui se publie à l'étranger, et qu'il a pu ainsi enrichir cette troisième édition de tout ce qui a paru d'important jusqu'à ce jour.

Pour avoir, du reste, un aperçu de ce qu'elle contient, on n'a qu'à lire la préface des auteurs, où l'on remarquera avec satisfaction les dernières concessions faites à la théorie atomique. M. Berthelot ayant imprimé à la suite de cette préface celle qu'il publia en 1872, il est probable que ces concessions sont faites aussi à son collaborateur.

La Goutte, sa nature et son traitement, par le docteur W. EBSTEIN, professeur de médecine et directeur de la clinique médicale à l'université de Gœttingue. Traduction du docteur E. CHAMBABD, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du professeur CHARCOT, membre de l'Institut. — Ouvrage édité par J. ROTSCHILD ; édition de luxe, avec 12 chromolithographies. — 1 vol. grand in-8°.

Nous allons publier l'*Introduction* de M. Charcot, qui nous dispensera, auprès de l'éditeur, des compliments qu'il mérite pour cette belle publication :

L'ouvrage que je me fais un plaisir de présenter au public médical s'offre avec une physionomie et des allures très modernes : les recherches d'anatomie, de physiologie, de chimie pothologique ouvrent la scène et tiennent la plus grande place ; tellement que la partie clinique semble, au premier abord, un peu sacrifiée. Mais ce n'est là qu'une apparence, et un examen plus attentif fait reconnaître que les documents du dernier genre gagnent en précision ce qu'ils perdent en nombre. On ne saurait, d'ailleurs, lorsqu'il s'agit de la goutte, condamner l'application prédominante de la méthode physiologique ; chacun comprend, en effet, que, pour pénétrer plus profondément qu'on ne l'a fait jusqu'ici dans l'intimité de ces états morbides, où les troubles de la nutrition jouent le rôle fondamental, il importe plus que jamais que le clinicien se montre doublé d'un physiologiste et d'un chimiste ; combinaison du reste assez rare, et que l'on peut féliciter M. Ebstein d'avoir su réaliser.

Une analyse succincte du livre permettrait seule d'en donner un avant-goût. Mais cela nous entraînerait trop loin et il nous suffira, je pense, d'avertir le lecteur qu'il est sûr d'y rencontrer, presque à chaque page, soit dans la direction scientifiqne,. soit dans la direction pratique, des renseignements intéressants et de bon aloi.

J'ajouterai que rien n'a été épargné par l'éditeur pour préparer à l'ouvrage de M. Ebstein le succès, qu'à mon avis, il mérite d'obtenir parmi nous ; la traduction, confiée à M. le docteur Chambard, est telle qu'on pouvait l'attendre, c'est-à-dire excellente ; des planches chromolithograpliques fort belles et nombreuses mettent en relief des détails anatomiques peu connus ou même inédits, etc., etc.

J'ai cependant, malgré tout, un regret à formuler, c'est que l'auteur n'ait pas trouvé

l'occasion de mettre à profit les importantes recherches sur la goutte et les affections connexes, consignées par mon collègue et ami M. le professeur Bouchard, dans ses leçons sur les maladies de la nutrition retardée. A la vérité, c'est là une lacune qui pourra être aisément comblée dans une prochaine édition.

J.-M. Charcot.
Membre de l'Institut.

Causeries scientifiques. — Découvertes et inventions. Progrès de la science et de l'industrie, par Henri de Parville. — 25e année (1885). 1 vol. grand in-18 de 370 pages.

Ce petit volume, toujours bien reçu et attendu du public, traite de questions très importantes et encore à l'ordre du jour, quoique vieilles déjà de quelques années; mais M. de Parville, qui est un charmeur, sait les rajeunir et les faire lire après tous les autres.

Le Journal Barral. — Rédacteur en chef : M. Georges Barral, avec le concours d'anciens amis, élèves et collaborateurs de J.-Barral.

Ce journal, créé il y a deux ans par les fils de M. J.-A. Barral, Georges et Jacques, auquel ils ont donné, par piété filiale, le nom de leur père, est un journal, je ne dirai pas indispensable, mais un recueil d'articles bien faits, où l'on s'applique à rendre justice aux savants qui, par leurs travaux, ont bien mérité du pays et dont on oublie trop vite le nom. Ajoutons que M. Georges Barral est un littérateur distingué et qu'il excelle à faire valoir les hommes dont il décrit les mérites. — Ses deux dernières livraisons contiennent une notice sur notre vaillant Pasteur, si méritant et si malheureux de trop de célébrité, car elle lui vaut des attaques aussi injustes que perfides.

Le numéro du 30 novembre nous révèle un côté intime de Claude Bernard qni, avant d'être le célèbre physiologiste que l'on sait, s'était essayé dans le drame. M. Georges Barral nous raconte cette histoire et il a fait plus, il a fait éditer ce drame chez Dentu, dans un charmant volume qui ne forme pas moins de 200 pages sur papier du Japon, espèce de peau-vélin, et qui fait partie d'une collection d'amateurs. Amateur nous-même de belles éditions, nous avouons n'avoir regardé que le joli format, les beaux caractères et l'excellent papier, et n'avoir pas lu le drame. M. G. Barral nous pardonnera.

Librairie MAURICE DREYFOUS, Éditeur, 13, rue du Faubourg-Montmartre, Paris.

Les Singes domestiques, par Victor Meunier.

Ce volume fait suite au précédent ouvrage de l'auteur : « Les Animaux perfectibles » et le complète. Ce livre est toute une révélation, et des plus intéressantes à lire; nous le recommandons avec conviction. L'auteur le fera suivre d'un troisième volume : *La Zoologie de l'avenir*. Voilà ce qu'on peut appeler des idées nouvelles, pleines d'avenir et dont le succès sera durable.

Rapport général sur les travaux du conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine — depuis l'année 1878 jusqu'à la fin de 1885 — par M. Ch. Patin, chef de bureau de la prfecture de police, membre et secrétaire du conseil. — 2 gros volumes in-4°, le premier volume de 1000 pages et le second de 1200.

M. Ch. Patin, qui a remplacé M. Bezançon dans les fonctions de secrétaire du conseil d'hygiène qu'occupait son prédécesseur, passé à d'autres fonctions, a été chargé de la rédaction de ces deux énormes volumes. On se rappelle que le *Rapport général* qui précédait ce dernier travail a été récompensé dans la personne de M. Bezançon par un prix de l'Académie des sciences. C'est un précédent qui ne peut être que favorable au rédacteur actuel de ces nouveaux rapports, qui sont tout aussi remarquables et méritent certainement la même récompenser Nous les avons parcourus, et rien n'st plus utile pour nos industriels que leur lecture. C'est un véritable cours pratique de fabrication, où plus d'un procédé de fabrique est deviné. Mais ces sortes de livres, publiés par l'administration, ne sont pas dans le commerce, et on ne sait pas comment se les procurer.

Librairie de GEORGES MASSON, Éditeur, boulevard Saint-Germain, 120.

La Bibliothèque de la nature, de Gaston Tissandier, publie cette année deux nouveaux volumes :

Six mois au Etats-Unis. — Voyage d'un touriste dans l'Amérique du Nord, suivi d'une excursion à Panama. Texte et dessins par Albert Tissandier. — 1 vol. grand in-8° avec 32 gravures, 8 planches hors texte et 2 cartes. — Prix : 10 francs.

Cet ouvrage, éminemment intéressant et instructif, nous donne, sous une forme familière, le tableau des merveilles de la nature en Amérique et des prodiges de l'activité de ses habitants. En outre de son séjour dans les villes, M. Albert Tissandier a parcouru les régions presque encore ignorées du Colorado, où l'on admire les canons, défilés grandioses qui recouvrent un territoire immense, presque aussi considérable que la France entière; il nous raconte ses curieuses visites chez les Peaux-Rouges et nous retrace par le crayon la vue de panoramas gigantesques, donne au récit beaucoup d'agrément et, à côté de la description des usines et des villes, des ponts merveilleux et des scènes de la nature, l'auteur a rencontré çà et là un grand nombre de curiosités amusantes qu'il offre à ses lectsurs.

L'Éclairage moderne dans la ville et dans la maison, par Ph. Delahaye, ingénieur, ancien élève de l'École polytechnique. — Historique et considérations générales. — L'Éclairage chez soi. — Applications diverses. — 1 vol. grand in-8° avec 141 figures dans le texte et 9 planches hors texte. — Prix : 10 francs.

Traité élémentaire des apprêts des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par Joseph Depierre, chimiste, ancien élève de l'École supérieure des sciences appliquées de Mulhouse, lauréat de plusieurs sociétés savantes. Ouvrage de pure pratique. — 1 vol. in-8° de 500 pages, contenant 165 figures sur bois, 7 planches, 106 échantillons de tissus apprêtés et 10 échantillons sur papier. — En vente chez Baudry, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, à Paris. — Prix de ce volume : 40 fr.

Cet ouvrage, « *écrit de bonne foi* », nous dit l'auteur, « *est le résumé de 25 ans de fabrique passés dans les pays manufacturiers de l'Europe.* »

Nous pouvons en témoigner nous-même, car, depuis plus de vingt ans, le *Moniteur scientifique* suit M. Depierre à ses nouveaux domiciles, et ses changements d'adresses, inscrits sur nos registres, en sont la preuve.

Voici la préface que publie l'auteur :

« Une des branches les plus importantes de l'industrie textile, l'*apprêt*, n'avait encore fait jusqu'à présent, en France du moins, l'objet d'aucune publication spéciale. Cette branche est à tort considérée comme partie accessoire, et la plupart des ouvrages techniques n'en parlent que très vaguement.

« Le but de cet ouvrage est l'étude des apprêts de coton, en général.

« Les diverses substances employées, telles qu'épaississants, émollients, colorants, etc., y sont examinées au point de vue spécial des apprêts.

« La partie mécanique, qui joue un très grand rôle dans cette industrie, a conduit l'auteur à donner un certain développement aux appareils employés.

« Le chlorage et le bleutage ont dû également y trouver leur place, ces opérations rentrant dans le domaine de l'apprêteur.

« La question si importante du trésalage y est aussi traitée avec les développements qu'elle comporte.

« Enfin l'ouvrage se termine par une série de formules où les opérations relatives à ces divers procédés sont détaillées avec soin. De nombreux échantillons, avant et après les opérations, permettent de saisir, à première vue, les différences remarquables produites par les manipulations souvent si complexes dans les apprêts. »

Librairie F. SAVY, 77, boulevard Saint-Germain, Paris.

Cours de chimie, par ARMAND GAUTIER, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris.

En vente :

Chimie minérale. 1 vol. grand in-8° de xix-643 pages, avec 201 gravures dans le texte.
Chimie organique. Pages 1 à 368, grand in-8°, avec 105 gravures dans le texte.
Prix des deux livraisons : 32 francs. Les deux volumes ne se vendent pas séparément.

Le second fascicule de *Chimie organique* paraîtra dans le premier semestre de l'année 1887 et sera délivré gratuitement aux acheteurs du premier fascicule.

Cet ouvrage, bien ordonné et destiné spécialement aux élèves des Ecoles de médecine et au cours de M. Armand Gautier en particulier, obtiendra un grand succès et sera toujours recherché de tous ceux qui veulent s'assimiler ce qu'il y a de plus essentiel à savoir dans la chimie actuelle.

Librairie HACHETTE et Cᵉ, 79, boulevard Saint-Germain, Paris.

Les Explorations sous-marines, par M. EDMOND PERRIER, professeur au Muséum d'histoire naturelle de Paris, membre de la commission scientifique d'exploration des grands fonds de la Méditerranée et de l'Atlantique. — Ouvrage grand in-8° de 352 p., illustré de 245 gravures et faisant partie de la *Bibliothèque des écoles et des familles*.

L'auteur a réuni dans son volume, non seulement ce qu'il y a de plus saillant dans l'histoire du fond des mers, dans le voyage accompli dans ces derniers temps par M. Alph. Milne-Edwards, mais encore il s'est efforcé de donner une idée aussi complète que possible des brillantes découvertes dues aux expéditions scandinaves, anglaises, américaines et italiennes.

Le VIIIᵉ chapitre de ce livre intéressant se termine par une histoire de l'origine de la faune des grandes profondeurs et des conclusions intéressantes de tout l'ouvrage.

Dictionnaire de botanique, par M. H. BAILLON. 21ᵉ fascicule, 10ᵉ livraison du 3ᵉ volume. — HAAG. Prix : 5 fr. Volume grand in-4° de 13 feuilles, 104 pages avec une belle planche en chromolithographie et un grand nombre de gravures sur bois.

Le Dictionnaire de chimie pure et appliquée, par A. WURTZ, est aujourd'hui complet. Avec le dernier fascicule du *Supplément*, la librairie Hachette et Cᵉ met en vente les sept volumes dont se compose ce magnifique et utile ouvrage. Prix de l'ouvrage complet, 125 francs. — Chez Hachette et Cᵉ, boulevard Saint-Germain, 79, Paris.

La mesure du mètre. — Dangers et aventures des savants qui l'ont déterminée, par W. DE FONVIELLE. — 1 vol. grand in-18 de 290 pages. — Prix : 1 fr. 25.

En prévision de la décision du congrès géodésique international qui crée à Berlin un bureau central pour la mesure des arcs du méridien, M. W. de Fonvielle vient de publier à la librairie Hachette un nouveau volume des *Drames de la science*, intitulé : *La mesure du mètre*, dangers et aventures des savants qui l'ont déterminée. Sans se prononcer sur l'opportunité de cette création, l'auteur a choisi cette circonstance pour appeler l'attention du public sur les efforts faits par la nation française, dans la période la plus orageuse de son histoire, pour créer la géodésie universelle. N'est-ce pas, en quelque sorte le moment psychologique dans lequel il importe de rappeler bien haut que Berlin ne peut jamais être le centre administratif de la géodésie universelle, mais que Paris en a été le berceau, au milieu des événements les plus terribles et des orages allumés par l'hostilité antihumanitaire, antiscientifique des nations étrangères.

Le Propriétaire-Gérant : Dʳ QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Cᵉ, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I^er. — I^re PARTIE

Livraison 542 FÉVRIER Année 1887

HISTOIRE DU BORAX CALIFORNIEN

Par A. Robottom.

(*Chemical News*, 12 novembre 1886.)

Sir Edward Bulwer Litton, dans les « Derniers jours de Pompéi », rend témoignage à la valeur attribuée au borax dans les temps de la République romaine. « Le borax, dit sir Edward, était largement employé par Néron et ses esclaves, il y a près de deux mille ans déjà, et Pansa regrettait profondément de ne pas être assez riche pour acheter du borax et en couvrir l'arène, après la mort des combattants, à l'époque de la lutte entre Lydon et Tetraïdes. » Bien des fois, depuis ma visite aux districts du borax californien, ce passage m'est revenu à l'esprit et, souvent, j'ai pensé quelle pitié c'était que Olanthus, Glaucus, Caligula et les gladiateurs n'aient pas eu connaissance de l'existence du grand lac de borax dans la chaîne des Montagnes d'ardoise, en Californie.

Ma visite à ce lac a été un des voyages les plus intéressants que j'aie jamais faits, je crois, dans ma vie, et la cause accidentelle de mon voyage s'est présentée comme je vais le dire :

Pendant l'année 1874, je visitais les dépôts de borax dans Nevada et j'étais en route pour San-Francisco, lorsque, pendant le trajet, je reçus la visite d'un correspondant d'un journal de Winnemuca qui, sans me connaître, envoya à San-Francisco, pour son journal, les renseignements qui suivent, concernant ma visite, renseignements qui furent reproduits mot à mot, avant mon arrivée, dans le « Californian Alta » de San-Francisco.

« M. A. Robottom, de Birmingham, en Angleterre, fait séjour dans notre ville depuis plusieurs jours déjà, au cours d'un voyage de découvertes, pour savoir s'il existe du borate de soude, ou du borate de chaux, dans cette contrée. Il a été très frappé du nombre des sources chaudes qui peuvent être trouvées dans la vallée de Humboldt. Le borate de soude et le borate de chaux existent, comme on sait, à la station des sources chaudes du chemin de fer Central-Pacifique ainsi qu'à Colombus et d'autres parties de l'État ; et sans doute si les sources chaudes de la vallée de Humboldt sont reconnues comme dégageant des vapeurs contenant de l'acide borique, ou si le borate de soude peut être trouvé dans les couches alcalines qui s'étendent sur le district tout entier, un commerce nouveau, et profitable, pourra s'y établir. L'article borax est bien connu de tout le monde civilisé, quoique pourtant peu de personnes aient un peu de connaissance de son origine.

« En 1818, le comte Larderel découvrit le procédé de préparation de l'acide borique au moyen des Lagoni de la Toscane, et a fait de cette exploitation une fortune princière. Cet acide borique était transporté par les navires, en France et en Angleterre, et converti

en borax raffiné, en le faisant bouillir dans de grandes chaudières et cristalliser dans des cuviers.

« Le tinkal était la matière première employée pour la manufacture du borax avant cette découverte de l'acide borique. Cette matière était trouvée dans les plaines lugubres du Thibet, en Asie, et envoyé à dos de moutons au travers des montagnes de l'Himalaya, à Calcutta, et de là en Angleterre. Il y a près de 20 ans, le borate de chaux a été découvert au Chili, et trouvait son emploi en Angleterre, où M. Robottom fut un des premiers qui l'introduisit dans ce pays. M. Robottom a aussi visité les sources chaudes de Wadsworth, Colombus et San-Francisco. »

Le résultat de cette publication fut que le lendemain de mon arrivée à San-Francisco, dès le matin, mon hôtel fut absolument assiégé par les personnes qui désiraient avoir une entrevue avec moi, en raison de ma capacité d'expert du borax.

Après plusieurs conversations avec les personnes qui se disaient propriétaires des terrains désignés comme riches en borax, je résolus de visiter et d'examiner le grand district des terrains ardoisiers, et, après avoir fait tous mes arrangements, je quittai San-Francisco, me dirigeant vers le sud, par un vapeur, le long de la côte du Pacifique. Après un charmant voyage je parvins à Los Angeles, ou la cité des Anges, antique ville mexicaine. Los Angeles est maintenant peuplée principalement d'Américains qui entretiennent un commerce très developpé avec les charretiers qui visitent l'intérieur. A cette époque, le chemin de fer du Sud-Pacifique n'était pas construit, et cette partie de la contrée ne pouvait être parcourue sans le secours des attelages de mulets. Les carrières d'ardoise se trouvent à peu près à 240 milles dans l'intérieur, et la contrée tout entière était infestée par une bande de brigands et de voleurs, composée de tout le rebut de la société de toutes les parties de la Californie et de Névada. En de telles circonstances, je compris bien vite que ma seule chance de voyager, avec un peu de sécurité, était de prendre le rôle de ce qu'on appelle, dans cette partie du monde, un mineur « busté »; ce mot busté se prend pour l'équivalent de ruiné et dérive probablement de « démoli » ou mis en morceaux.

Je fus en outre informé que, dans plusieurs parties du trajet, le foin montait à 50 livres par tonne et l'eau à 2 shillings le seau et qu'il serait pour moi meilleur et plus sûr d'aller à pied.

Me conformant à de telles circonstances, je me décidai pour mon déguisement et me mis en route avec un attelage de mulets au travers d'une contrée très sauvage, à raison de 12 à 14 milles par jour, et j'arrivai enfin sans aucune aventure remarquable au terrain occupé par Jim Bridger, à quelque 42 milles de la chaîne d'ardoise, laquelle est située sur la route même de Cerre-Gorda, en un lieu d'aspect sauvage, sans aucune autre route, où la contrée est couverte de la plante oléagineuse connue sous le nom de bois à graisse, et où la vie animale est uniquement représentée par le lugubre hibou et le mortel serpent à sonnette.

La perspective n'était pas, je crois, fort plaisante ; mais je m'aperçus peu à peu, lorsque je couchai dehors dans cette partie de la contrée, qu'en m'entourant de cendres du bois à graisse, ou d'une corde en crins de cheval, il n'y avait plus aucun danger de la part des serpents à sonnette, parce que ces reptiles, chose passablement étrange, ne traversent jamais ni les cendres du bois à graisse, ni une corde faite avec des crins de cheval. En même temps l'existence du hibou restait pour moi chose indifférente, en tout ce qui concernait mon bien-être.

Bientôt un curieux incident vint se présenter pendant mon séjour à Jim Bridger ; un pionnier et chercheur était descendu des montagnes pour se procurer diverses fournitures du magasin, lorsqu'il me vit assis au dehors sur un banc, et après quelques mots échangés fit la remarque : « Pourquoi quittez-vous le pays ancien où la verdure est si belle ? Quel sujet vous amène dans une contrée telle que celle-ci ? Vous n'êtes pas mineur ! Avez-vous contrefait la signature de quelqu'un sur un morceau de papier, ou fait quelque action qui vous donne la peur du shériff, ou êtes-vous en difficultés avec l'autre sexe ? » A quoi je répondis que j'étais en règle sur tous ces points et que j'étais venu

là pour la recherche du borax. Aussitôt il me demanda de ne point m'occuper de ce sujet. Il y en a ici en abondance, dit-il; mais personne ne sait à quel usage il peut être bon. Il avait parcouru, jusqu'en bas, la vallée de la Mort, au pied des collines de la montagne ardoisière, en travers de la vallée d'Owen, et au lac Mono. Il me donna les plus amples renseignements sur ces « solitudes pleines de hurlements ».

Après un court séjour au campement de Jim Bridger, je m'avançai dans le pays, me dirigeant vers les collines du pied à quelque 22 milles du campement, puis au delà, au travers d'un grand terrain régulier, ou divisé, couvert en partie de sel, à la sortie duquel je me trouvai sur le rivage du lac à borax, le plus important jusqu'ici découvert dans le monde. J'y fus rejoint par John et Dennis Scarle, appartenant tous deux à l'armée de découverte californienne, dont l'existence remonte à l'année 1849, et dont les membres sont connus sous le nom de « les Quarante-Neuf ». Ces hommes, en possession de presque tous les genres de ressources, avaient dirigé leur marche vers ce grand lac en vue d'une exploration. En conséquence, bien que je puisse prétendre être le premier Anglais qui ait visité le lac à borax, l'honneur de la découverte ne reste plus m'appartenir. Je demeurai quelque temps dans la hutte de ces messieurs et nous examinâmes ensemble la région. Je découvris très promptement le borax naturel, de la plus belle qualité, dans son état pur, et quoique MM. John et Dennis Scarle aient commencé avant mon arrivée de développer l'exploitation, la première cargaison fut faite par moi pour l'Angleterre.

Le borax que j'ai trouvé était du borax cristallisé, sous la même forme que le borax régulier du commerce, et c'est le seul dépôt de borax naturel connu et jusqu'à présent découvert dans le monde. Au centre du lac est une couche de sel longue d'à peu près cinq milles; sur la surface de ce sel existe un dépôt de carbonate de soude et quelques milliers d'acres de terre couverte de borax cru sous une épaisseur de trois pouces à deux pieds. Le borax cru est recueilli et logé dans des paniers revêtus de cuir, charrié vers une grande chaudière où l'ébullition est entretenue pendant trente-six heures; alors la solution est versée dans des cuves sur les parois desquelles se forment les cristaux. Après dessiccation, on les met dans des sacs, environ 70 livres dans chaque sac, et on les envoie à San-Francisco, distant d'à peu près 420 milles; à cette époque, le transport se faisait par des attelages de mules.

Avant de quitter la Californie, je réalisai l'acquisition de 1280 acres de cette terre à borax. Je revins en Angleterre aussi rapidement que possible et pris mes dispositions pour un retour; je formai une petite compagnie pour fonder des ateliers, et je commençai à réaliser près d'un million par elle; en peu de temps nous parvînmes à expédier par navires des fournitures considérables de borax à Liverpool, Londres et New-York. Par suite, le prix tomba brusquement à 26 livres par tonne, prix le plus bas qu'on ait jamais obtenu, quand le charriage seul depuis le lac jusqu'à San-Francisco restait à cette époque d'à peu près 16 livres par tonne de 2,000 livres. Ce fut une condition de paralysie des affaires qui m'abasourdit complètement. J'avais fait un marché très important, pour plusieurs centaines de tonnes, avec une grande manufacture d'Angleterre, mais avant l'arrivée du navire avec la première partie de la livraison, la manufacture fit faillite et je me trouvai moi-même, avec terreur, avec quelques centaines de tonnes de borax laissées dans mes mains sans pouvoir en tirer parti, les banquiers et les maisons de finances possédant des documents qui rendaient la vente totale nécessaire. Mon rêve doré de faire un million s'évanouit et me laissa méditant sur les amères réalités d'une ruine imminente. (J'avais prévu que cette propriété deviendrait dans un avenir prochain de la valeur de 1,000 livres par acre). L'expérience a prouvé que le borate de soude brut se reproduit à la surface de la terre tous les trois ans. Cependant, aussitôt remis un peu de ce choc, je m'occupai de réaliser ce que je pouvais faire de mon mieux pour trouver un débouché au borax. Je fus conduit à tous les efforts qu'un homme puisse imaginer pour essayer et commencer la liquidation de son stock. Je savais que, si le public pouvait seulement être amené à comprendre les mérites réels de l'article, et voulait en commencer l'essai, tout irait bien pour moi-même et mes associés. Conséquemment, je me mis à

l'œuvre et commençai à établir la vente du borax mis en paquets d'un penny. Là encore je me heurtai à un désappointement parce que je reconnus bientôt que le public est très lent à adopter un article nouveau, et je ne pouvais proposer aux boutiquiers de détail de me l'acheter. Je l'offris aux droguistes, qui répondirent tous : « Vous nous demandez de vendre beaucoup trop pour un penny; nous demandons huit pence de ce que vous donnez pour un penny : 25 pour 100 de profit ne nous payent pas. » J'essayai alors des épiciers : ils se contentèrent de 25 pour 100 de bénéfice, ou même moins, mais leur réponse était caractéristiquement décourageante. « Cela va tout à fait bien, disaient-ils, mais le borax est une espèce de médecine, ce n'est pas un article d'épicerie, nous n'avons rien à en faire; c'est trop de peine pour nous d'en expliquer les mérites aux consommateurs. » L'affaire tournait complètement au sombre et au très triste. Presque réduit au désespoir, je pris une place à la première exposition laitière dans la Salle d'agriculture et je finis par obtenir un merveilleux succès. J'essayai alors un grand nombre de buanderies dans la banlieue et les environs de Londres, et en outre la plupart des hôpitaux et autres établissements publics, avec plus ou moins de succès.

Une dame, universellement connue pour sa philanthropie, envoya son aumônier me faire visite à ce sujet, et un échantillon fut envoyé, sur sa demande, à un des premiers savants de notre époque, mais les mérites réels du borax n'étaient pas encore connus même du plus sage entre les sages. Ma foi dans le borax, malgré tout, ne m'avait jamais abandonné. J'avais fait beaucoup d'expériences et réuni beaucoup de renseignements sur ses emplois, et la consommation avait très grandement augmenté pendant les quelques dernières années : mais cela ne s'était fait que depuis mon entrée, avec participation, dans la Compagnie du brevet Borax de Birmingham, qui avait été naturellement mise en état de présenter le produit le plus puissamment et au premier rang, comme un des objets les plus utiles et importants, découverts jusqu'à présent dans le monde. J'éprouve encore un vif intérêt pour l'avenir de ce produit, quoique je n'aie pas de but pécuniaire en tenant ce langage; mais la multiplicité de ses usages est réellement merveilleuse et les renseignements qui suivent ne peuvent, dans mon humble opinion, être mis trop largement en circulation.

Pour la buanderie, on obtient une très grande diminution de main-d'œuvre par l'emploi du borax parce que ce produit « adoucit » la crasse, dont on peut dire presque toujours qu'elle s'écoule du linge en économisant tout à la fois le frottement destructeur, le temps et les matières. — Pour le ménage, ses emplois sont légion : les lits, lavés avec une solution concentrée de borax, au printemps, ne permettent plus le développement de la vie des insectes. En saupoudrant les planchers avec du borax sec, on détruit les larves des papillons et on entretient les tapis entièrement à l'abri de la vie des insectes. Pour le nettoyage des marbres, de la vaisselle, de la bijouterie, des carafes, pour augmenter l'arome des infusions végétales, thé, etc., et pour préserver les œufs, le poisson, le beurre et le lait, le borax, dans l'une ou l'autre de ses préparations, est simplement inestimable. Il est le meilleur dentifrice connu; il nettoie les brosses, les éponges, etc., de la crasse. Au point de vue médicinal, le borax est d'une valeur qu'on est loin de connaître autant qu'elle le mérite. Je possède des lettres de médecins éminents qui ont eu avec moi une correspondance sur sa valeur et qui l'estiment hautement. La « Lancette » du 20 mai 1876 contient un article louangeur du borax à titre d'antiseptique qui ne produit ni irritation ni inflammation. J'ai guéri des milliers de personnes du mal de gorge en leur donnant à sucer un petit morceau de borax (j'en emporte toujours un morceau dans ma poche partout où je vais). Enfin pour dissoudre le phlegme et rendre l'éclat à la voix des orateurs, ma propre expérience me prouve qu'il est le seul remède convenable.

D'après la première publication de ce qui précède, un progrès considérable a eu lieu dans le développement des emplois du borax par le public en général; et d'après les lettres, les remerciements et les encouragements que je reçois d'un grand nombre d'amis et d'étrangers, j'ai la satisfaction d'avoir donné une information qui me récompense de

tous les désagréments, des pertes et des chagrins dont j'ai été affligé en m'efforçant de faire mieux connaître cet étonnant produit.

Quant aux usages du borax dans l'industrie, il est fréquemment employé dans le vernissage de toutes les sortes de porcelaine, des articles chinois, de la poterie, et les forgerons l'emploient pour souder le fer et l'acier. On en fait usage pour souder les jointures des tubes en cuivre et en fer; dans les manufactures de chapeaux, de joaillerie, de diamants artificiels et des plaques pour établir les dentiers. Le plus fin ciment du marbre est fait de borax. Les fermiers, les éleveurs, etc., s'en servent pour laver le bétail; les marchands de provisions alimentaires, pour arrêter ou empêcher la décomposition de leurs jambons, etc. L'avenir, je nen doute pas, réveillera, dans le public, l'intérêt pour le plus précieux produit du sol.

Analyse du borax natif.

Biborate de sodium pur	99.75
Chlorure de sodium (seulement une trace)	0.25
	100.00

Le tarif des gages payés pour le travail dans cette fabrication est le suivant :

	l.	s.	d.	
Forgerons	1	0	10	par jour.
Aides-forgerons	0	12	6	—
Mécaniciens	0	16	8	—
Charretiers	0	13	6	—
Tonneliers	0	13	6	—
Chauffeurs	0	10	6	—
Gardiens	0	10	6	—
Hommes de peine (Chinois principalement)	0	5	3	—

La station du chemin de fer Sud-Pacifique n'est pas à plus de 72 milles environ du lac, d'où le borax est charrié par des attelages de mulets ; mais dans trois ans à peu près, ou moins, un chemin de fer passera à quatre milles de cette contrée de désolation où ces étonnants dépôts pourront être plus soigneusement examinés par les hommes de science.

Avant de terminer cet article, je dois indiquer ici que le lac à borax n'est pas un lieu fort enviable à habiter. Lors de ma première visite, le campement Jim Bridger (à 42 milles du lac) était la localité la plus voisine d'où nous pouvions nous procurer du café, du sucre, des fruits confits, etc., et mettre nos lettres à la poste. Nous n'avions pas d'eau potable jusqu'à 17 milles. Toujours un ciel bleu pur (un léger brouillard de Londres eut été une grande jouissance), pas un arbre en vue, pas de végétation autre que la plante à graisse; pas de vie animale, pas d'Indiens, pas de nuages, pas de pluie; et enfin, et non la moins pénible, absence complète du beau sexe. Le fret seul pour la construction de nos ateliers coûte 2 1/2 d. par livre, depuis San-Francisco.

ÉTUDES SUR LE MORDANÇAGE DE LA LAINE

Par MM. Liechti et Schwitzer.

En continuant les recherches de MM. Liechti et Suida relatives au comportement des mordants d'aluminium, de fer et de chrome avec le coton, les auteurs ont étudié l'action des mêmes mordants sur les fibres de laine. Le comportement des mordants d'étain a aussi été examiné. Une étoffe de laine a été bouillie avec différentes solutions de mordants et teinte avec des colorants appropriés, à savoir : l'alizarine, la nitroalizarine, le bleu d'alizarine S, la céruléine S, la galléine, le bois jaune, le quercitron, la gaude et la cochenille. Les colorants naturels ont été spécialement choisis pour étudier l'action

des mordants d'étain. Le comportement des mordants, — c'est-à-dire les quantités de mordant fixé sur la fibre et les conditions du fixage, — a été déterminé par l'analyse des échantillons teints. L'eau employée aux expériences étant magnésique et calcaire, elle était neutralisée par l'acide chlorhydrique dans le bain de mordant et par l'acide acétique dans le bain de couleur. Chaque échantillon était mordancé et teint dans 30 fois son poids d'eau. Dans l'opération du mordançage, la laine était placée dans la solution à une température de 30° à 40° centigrades; dans un espace d'une demi-heure, la température était élevée à 100° centigrades et l'ébullition était prolongée encore pendant une demi-heure. Avant d'être teints, les échantillons mordancés étaient bien lavés. Les quantités de mordant et de colorant employées étaient exprimées en percentage de poids de la laine en opération.

Au cours de l'expérience, il a été démontré que l'habitude qu'ont les teinturiers de mordancer et de teindre la laine sur bain froid est bien loin d'offrir des avantages. La laine ne décompose et ne fixe les mordants que dans des solutions chaudes et l'intensité augmentée de coloration produite par la pratique ci-dessus mentionnée revêt un caractère purement illusoire, vu qu'elle est due à une précipitation superficielle du colorant, lequel est facilement enlevé par l'eau chaude.

I. — Mordants d'aluminium.

Des échantillons de laine ont été mordancés, les uns avec du sulfate, les autres avec de l'oxalate, et les autres avec du tartrate d'aluminium en quantités équivalentes de 1 à 10 pour 100 de sulfate.

La laine mordancée avec du sulfate d'aluminium et bouillie à plusieurs reprises avec de l'eau distillée fournissait toujours une solution acide. L'alizarine produisait sur cette laine des couleurs rouge sombre.

La laine mordancée avec de l'oxalate d'aluminium donnait de meilleurs rouges, et celle mordancée avec du tartrate d'aluminium présentait d'excellentes couleurs rouges. Dans tous les cas, les bains de couleur avaient une réaction acide. D'après l'examen des liquides résultant du mordançage et de la teinture, il était évident que le mordançage a été le mieux effectué dans le cas d'emploi du tartrate d'aluminium, la totalité d'aluminium ayant été fixée d'une manière très résistante sur la fibre.

Des expériences ultérieures ont démontré que le tartrate d'aluminium peut être remplacé sans aucun inconvénient par un mélange de 1 molécule de sulfate d'aluminium et 3 molécules de crème de tartre. La quantité la plus appropriée de mordant à employer est celle de 6 pour 100 de sulfate d'aluminium ou de son équivalent. Les quantités de colorants à employer sont celles-ci : 5 pour 100 de bleu d'alizarine S, 5 pour 100 de céruléine S, et 15 à 20 pour 100 de galléine (10 pour 100 de pâte), 10 pour 100 d'alizarine (jaune), 20 pour 100 de pâte.

Il résulte des expériences qui ont été effectuées en vue de déterminer si une moindre proportion de crème de tartre que celle de 3 molécules pour 1 molécule de sulfate d'aluminium peut être employée, que cette proportion peut être réduite à 1 molécule 1/2 de crème de tartre sans que cette réduction porte préjudice aux couleurs produites.

Etant donné que, dans le cas d'emploi de la crème de tartre, le bain mordant contient, en outre du tartrate d'aluminium, une certaine quantité de sulfate acide de potasse, et que, d'après la pratique des teinturiers, la laine serait mieux mordancée dans un bain acide, on a cru possible de remplacer la crème de tartre par un acide quelconque, l'acide sulfurique, par exemple. Mais l'expérience a démontré que, quoique l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique (1 molécule) augmente légèrement la quantité d'aluminium absorbée par la fibre, cet acide ne peut pas faire fonction de crème de tartre. Puis, étant donné que l'addition d'une plus grande quantité d'acide (3 molécules), bien qu'elle empêche la dissociation de la solution de mordant, produit des couleurs peu satisfaisantes, il est évident que l'action favorable de la crème de tartre ne peut pas être attribuée à ce que cette dernière retarde la dissociation du mordant.

En exposant la laine mordancée dans une solution de tartrate d'aluminium à l'action réitérée de l'eau bouillante, il a été trouvé que le mordant était parfaitement fixé, la mise en liberté d'une petite quantité d'acide ayant été le seul résultat de cette action.

Il en ressort que l'ébullition avec l'eau, après mordançage, donnera de bons résultats dans tous les cas où la présence d'acide dans le bain de couleur n'est pas désirable.

La présence de sulfate de potasse ou de soude retardant, d'après Liechti et Suida, la dissociation de certains sels d'aluminium et de chrome employés pour mordancer le coton, on serait porté à supposer que la présence de ces sels dans un bain de mordant de sulfate d'aluminium peut retarder la dissociation du sulfate en dehors de la fibre, action à laquelle est dû, jusqu'à un certain point, l'effet favorable produit par l'emploi du tartrate de potasse. Une expérience faite avec le sulfate d'aluminium comme mordant, avec ou sans addition de sulfate de potasse et de soude, a démontré que l'alun n'est pas supérieur, — en fait, il est un peu inférieur — comme mordant, au sulfate d'aluminium et ne justifie en rien la préférence que lui montrent les teinturiers.

Une autre expérience a été effectuée en vue de déterminer si l'acide tartrique employé avec des sels d'aluminium joue le rôle de véhicule, ce qui permettrait d'employer n'importe quel acide libre à côté d'une petite quantité d'acide tartrique. Les résultats obtenus ont prouvé que l'acide tartrique ne joue pas ce rôle dans le mordançage avec des sels d'aluminium.

Au contraire, une quantité considérable de cet acide (au moins une moitié de celle théoriquement nécessaire pour former du sulfate d'aluminium) doit être présente dans le bain pour qu'une quantité suffisante d'aluminium soit fixée sur la laine.

II. — Mordants d'étain.

Des échantillons de laine ont été mordancés avec des tartrates stannique et stanneux préparés en précipitant les chlorures respectifs avec le carbonate de soude et en dissolvant l'hydrate stannique bien lavé dans une quantité calculée d'acide tartrique; l'hydrate stanneux étant peu soluble dans l'acide tartrique, il a été dissous au moyen de la crème de tartre. En ajoutant 2 molécules de crème de tartre à 1 molécule d'hydrate stanneux et en chauffant le mélange, l'hydrate se dissout complètement. Il se forme, dans ce cas, le sel double $SnC^4H^4O^6 + K^2C^4H^4O^6$. Cette solution peut encore dissoudre une petite quantité d'hydrate stanneux, de telle sorte qu'il est possible de dissoudre 1 molécule d'hydrate stanneux au moyen de 1 molécule 1/2 de crème de tartre, ce qui correspond à une solution de 1 molécule d'hydrate stanneux dans 3 molécules du sel double ci-dessus mentionné. Une solution concentrée et chaude laisse déposer, en refroidissant, des cristaux contenant de l'étain. Ces cristaux n'ont pas été examinés de plus près.

Dans toutes les expériences sur les mordants d'étain, les quantités de ces derniers sont exprimées en équivalents du chlorure stannique ($SnCl^4 + 5\ H^2O$) et en percentage du poids de la laine traitée.

Le *tartrate stannique*, employé comme mordant, donne de mauvais résultats, une grande portion de l'étain étant précipitée dans le bain sous une forme impropre à être attirée par la fibre.

Le *tartrate stanneux*, sous forme de solution de 1 molécule d'hydrate stanneux dans 1 molécule 1/2 de crème de tartre, ne paraît pas être un mordant satisfaisant, étant donné qu'il ne fournit pas une quantité suffisante d'étain à la fibre, probablement parce que la solution n'est pas assez acide. Il a été observé incidemment qu'en teinture avec 15 pour 100 de cochenille, l'addition de bisulfate de soude au bain améliorait considérablement le rouge obtenu en lui communiquant des nuances jaunes plus prononcées et en le rendant plus intense.

L'emploi d'un mélange de 1 *molécule de chlorure stanneux avec* 1 *molécule d'acide oxalique* donne au contraire de très bons résultats, une quantité équivalente à 6 pour 100 de chlorure stannique ($SnCl^4 + 5\ H^2O$) ou à 4 pour 100 environ de chlorure stanneux ($SnCl^2 + 5\ H^2O$) fournissant la meilleure écarlate en teinture avec la cochenille. Le fait

que plus de sulfate acide de soude se trouve dans le bain colorant, plus élevée est la température à laquelle le développement de la couleur a lieu et que le même phénomène est observé dans le cas d'emploi des quantités croissantes de mordant d'étain, semble indiquer que l'étain est fixé sur la fibre sous forme de sel basique, lequel échange, pendant la formation de la couleur d'étain écarlate, son acide contre le principe colorant de la cochenille. Plus la quantité d'acide présent est grande, plus élevée est la température à laquelle se produit cet échange.

A cet égard, il est bien étrange que la présence d'une certaine quantité d'acide (4 pour 100 $NaHSO^4$) dans le bain de couleur soit nécessaire pour épuiser plus complètement le dernier, une circonstance qui explique pourquoi de bons résultats sont obtenus dans la pratique de teinture avec la cochenille, même quand le mordant et le colorant se trouvent dans le même bain. Si 1 molécule 1/2, ou même 2 molécules d'acide oxalique, sont employées au lieu de 1 molécule, les résultats sont essentiellement les mêmes. L'addition de 2 pour 100 de sulfate acide de soude suffit.

Les résultats généraux des expériences de mordançage avec des mélanges de chlorure stanneux et d'acide oxalique sont ceux-ci :

Quoiqu'il se forme dans le bain un oxalate stanneux presque insoluble, ceci n'est nullement désavantageux, la laine s'emparant de l'étain d'une manière plus complète. Avec un mordant équivalent de 1 à 4 pour 100 de chlorure stannique, le liquide épuisé ne contient pas d'étain. Même si l'on emploie un mordant à 10 pour 100, le liquide épuisé ne contient que de petites quantités d'étain. Si la quantité d'acide oxalique est augmentée au delà de 1 molécule, une augmentation correspondante d'absorption d'étain par la fibre ne se produit pas, et celle-ci s'empare de l'acide oxalique qui n'est pas séparé par le lavage et se trouve probablement sur la fibre à l'état d'oxalate stanneux moins basique.

Les expériences de dissociation effectuées en vue de déterminer pourquoi le tartrate stannique, le chlorure stannique et les mélanges de ces deux sels donnent comme mordants de si mauvais résultats, ont démontré qu'en solution étendue ils se dissocient tous très facilement par l'échauffement. Le mélange de tartrate stannique et de chlorure stannique se dissocie plus facilement encore que le chlorure stannique à lui seul.

Pour délayer les solutions d'étain, il convient mieux d'y ajouter de l'eau que de les jeter dans l'eau. En présence de la fibre de laine, la dissociation est accélérée et l'état du précipité formé est tel que la laine n'est pas capable de s'emparer de ce dernier. Cette réaction peut être appelée « dissociation préjudiciable ». D'après le comportement des sels stanniques, il est évident qu'ils ne sont pas appropriés à l'usage comme mordants.

Chlorure stanneux et crème de tartre.

Des échantillons de laine ont été mordancés avec différentes quantités de *chlorure stanneux* + 1 *molécule de crème de tartre*. Il est mieux de mêler les deux sels à l'état solide, de les broyer avec un peu d'eau et de les délayer ensuite. De cette manière, on évite la dissociation du chlorure stanneux, dissociation qui a lieu au cas où le chlorure seul est mis dans le bain de mordant. Le tartrate stanneux obtenu de la manière décrite ci-dessus n'est pas sensible à ce point. Pendant le mordançage, un précipité est certainement formé, mais la laine s'en empare au fur et à mesure de sa formation. Des échantillons teints avec la cochenille présentent une coloration plus faible que ceux dans lesquels 1 molécule d'acide oxalique remplace la crème de tartre, et il est évident que, dans ce cas, la fibre fixe moins d'étain. Il est à remarquer que les couleurs à la crème de tartre fournissent des nuances plus jaunes, sauf quand $NaHSO^4$ n'est pas ajouté dans le bain, auquel cas on obtient des résultats opposés. L'addition de 4 pour 100 $NaHSO^4$ produit les tons les plus complets et les plus jaunes d'écarlate. L'emploi de 4 pour 100 de chlorure stanneux donne une bonne couleur.

Avec 1 *molécule* 1/2 *de crème de tartre*, on obtient des couleurs plus jaunes qu'avec

1 molécule. L'addition de 4 pour 100 $NaHSO^4$ dans le bain de couleur donne les mêmes résultats que dans le cas précédent.

La conclusion générale qui résulte de ces expériences est qu'il suffit d'employer 1 molécule de crème de tartre avec 1 molécule de chlorure stanneux. L'augmentation de la quantité du premier ne détermine pas l'augmentation de la quantité d'étain fixé sur la laine, et ce n'est qu'à son caractère acide qu'il doit sa faculté de produire une coloration plus uniforme et plus jaune et de déterminer l'épuisement plus complet du bain, de telle sorte que le même résultat peut être obtenu par l'addition d'acide au bain de couleur, c'est-à-dire quand la matière colorante se comporte comme la cochenille; avec l'alizarine, l'addition d'acide serait préjudiciable.

Dans le cas de teinture avec la cochenille écarlate, l'acide oxalique est préférable à la crème de tartre, étant donné qu'il fixe plus d'étain sur la fibre; et l'écarlate de nuance plus jaune résultant de l'emploi de la crème de tartre peut être obtenue, s'il le faut, soit par l'addition d'une plus grande quantité d'acide ou de flavine au bain de couleur, soit par le mordançage et la teinture dans le seul et même bain.

Chlorure stanneux et acide tartrique.

Lorsque la laine est mordancée avec un mélange de *chlorure stanneux* et de 1/2 *molécule d'acide tartrique*, ou, comme cela peut être exprimé, avec un mélange de la composition ($SnCl^2 + SnC^4H^4O^6 + 2\,HCl$), une « dissociation préjudiciable » de l'excès de chlorure stanneux a lieu, que la présence du tartrate stanneux et de l'acide chlorhydrique ne peut pas empêcher. La cochenille donne une écarlate passable quand 5 pour 100 de chlorure stanneux sont employés, bien que beaucoup moins d'étain que dans les expériences précédentes soit fixé sur la laine. Avec cette proportion de chlorure stanneux, on obtient un bon orangé, lequel est considérablement amélioré si la laine mordancée est bouillie avec de l'eau avant d'être teinte, en vue d'en éliminer l'acide absorbé. Si la teinture est prolongée, la coloration devient sombre, probablement par suite de la formation de sulfure stanneux. La nitroalizarine donne un orangé sombre. Le bleu d'alizarine S, le bleu de céruléine S et la galléine ne donnent pas de bonnes couleurs.

Par l'addition de 1 *molécule d'acide tartrique* au bain de mordant, la cochenille teint un peu mieux et forme des nuances plus jaunes que quand 1 molécule d'acide oxalique est employée. Avec l'alizarine, on obtient un orangé aux nuances jaunes plus prononcées.

Par l'addition de 1 molécule 1/2 d'acide tartrique au bain de mordant, des résultats analogues sont obtenus, les nuances fournies par l'alizarine étant encore plus jaunes. Un excès d'étain produit avec la nitroalizarine une coloration sombre. Si la laine mordancée contient une petite quantité d'acide et qu'elle soit teinte avec du bleu d'alizarine, il se forme dans le bain un précipité bleu; en présence d'une plus grande quantité d'acide, le précipité est coloré en brun.

Lorsque la laine est mordancée avec du *tartrate stanneux* + 1 *molécule d'acide chlorhydrique*, une petite quantité d'étain est fixée sur la fibre, la plus grande partie en étant perdue par « dissociation préjudiciable ». La cochenille et les autres matières colorantes donnent des couleurs sombres. En mordançant avec du *chlorure stannique* + 2 *molécules de crème de tartre*, on obtient des résultats analogues.

Il résulte des expériences ci-dessus que le chlorure stanneux donne de meilleurs résultats que le chlorure stannique. En teinture avec la cochenille, l'addition de 1 molécule d'acide tartrique ou oxalique au chlorure stanneux produit un meilleur effet qu'une quantité équivalente de crème de tartre, à cause du caractère plus acide du bain.

Si un mélange de 1 *molécule de chlorure stannique* et de 1 *molécule de chlorure stanneux* est dissous dans l'eau, la dissolution obtenue, même étant beaucoup diluée, peut être bouillie sans que la dissociation ait lieu. Le liquide résultant du mordançage ou de l'ébullition de la laine avec cette dissolution contient encore de l'étain, ce qui prouve que la portion de sels d'étain non enlevée par la laine ne se dissocie pas. Comme nous

l'avons vu plus haut, l'addition d'acide organique au chlorure stanneux, dans le bain de mordant, améliore considérablement les couleurs obtenues. Mais même sans addition d'acide organique, les couleurs fournies par le chlorure stanneux sont encore beaucoup supérieures à celles fournies par le chlorure stannique avec addition d'acide organique. Quelques-uns des « esprits d'écarlate » des teinturiers de laine, préparés en dissolvant de l'étain dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, sont évidemment identiques aux mélanges de chlorures stannique et stanneux.

Lorsqu'à une solution de 1 *molécule de chlorure stanneux* et de 1 *molécule de chlorure stannique* on ajoute 3 *molécules d'acide oxalique*, il se produit une turbidité et même un précipité; mais par l'ébullition avec la laine, la solution devient claire et la laine s'empare de la presque totalité d'étain.

La laine étant mordancée avec cette quantité de mélange correspondante de 4.6 à 8 pour 100 $SnCl^4.5\,H^2O$, la cochenille produit sur elle de bonnes couleurs écarlates très semblables à celles obtenues en employant le chlorure stanneux et l'acide oxalique. Avec l'alizarine, on obtient des couleurs orangées virant au rouge, et surtout si la proportion supérieure du mordant ci-dessus mentionné est employée. D'après l'aspect rougeâtre des couleurs orangées, il est évident que la laine n'a pas enlevé une grande quantité d'acide dans le bain de mordant, bien que les bains de couleur épuisés montrent invariablement une réaction acide. Si l'étoffe mordancée est bien lavée avec une solution d'acétate de soude, les eaux résultant du lavage ont encore une réaction acide et contiennent une grande quantité de chlorures. L'étoffe ainsi traitée donne, en teinture avec l'alizarine, des nuances grises et sombres plus prononcées.

Il s'ensuit des expériences précédentes que, quoique le chlorure stannique soit, même avec le concours d'un acide organique, un très mauvais mordant, l'addition de chlorure stanneux en quantité équivalente le change en un mordant très satisfaisant.

Si la laine est mordancée avec un mélange de *chlorure stanneux* ($SnCl^2.2\,H^2O$) et de *chlorure stannique* ($SnCl^4.5\,H^2O$) équivalent à 6 pour 100 $SnCl^4.5\,H^2O$, avec addition de 1 *à* 6 *molécules d'acide oxalique* + 1 *à* 6 *molécules de crème de tartre*, le bain trouble devient peu à peu clair, la laine s'emparant du précipité. Des échantillons mordancés étant lavés avec de l'eau, ceux qui sortaient d'un bain contenant peu d'acide oxalique donnaient des eaux de lavage très troubles, tandis que les autres donnaient des eaux peu troubles. Ceci prouve que par l'augmentation d'acide oxalique, beaucoup moins de mordant se fixe d'une façon mécanique sur la laine. Les échantillons mordancés avec l'addition de crème de tartre fournissaient des eaux de lavage troubles. Le bain de mordant filtré contenait des traces d'étain.

En teinture avec la cochenille, l'addition de sulfate de soude empêche l'épuisement du bain. La laine mordancée avec addition d'acide oxalique prend une nuance plus jaune que celle mordancée avec addition de crème de tartre, bien qu'on obtienne dans les deux cas une très bonne écarlate. Un meilleur résultat est obtenu en employant 3 molécules de sulfate de soude ou d'acide oxalique.

Avec l'alizarine, on obtient un orangé virant au rouge et les bains ne sont pas parfaitement épuisés. Lorsqu'on n'emploie que 1 molécule d'acide oxalique ou de crème de tartre, la nuance de la couleur est plus pâle, une quantité insuffisante d'étain étant fixée sur la fibre.

Les échantillons mordancés avec addition d'acide oxalique présentent une nuance beaucoup plus rouge et, étant donné la plus grande acidité du bain qui tend, conformément aux expériences précédentes, à produire une nuance plus jaune, il est évident que la nuance rouge tient à ce qu'une plus grande quantité d'étain est fixée sur la fibre. Cependant, en supposant que les mêmes quantités d'étain sont à fixer sur la fibre, celle-ci doit contenir moins d'acide quand on emploie l'acide oxalique que dans le cas de crème de tartre. En teinture avec l'alizarine, tous les bains sont également bien épuisés, un bon orangé jaunâtre étant produit. L'eau bouillante enlève assez peu de colorant. En teinture avec le bleu d'alizarine, les échantillons mordancés avec le concours de l'acide oxalique n'épuisent pas le bain aussi bien que dans le cas d'emploi de

crème de tartre. Avec 3 molécules de l'un ou de l'autre, un bon bleu virant au rouge est obtenu.

En teinture avec la céruléine, les bains ne sont pas complètement épuisés; ils le sont plus dans le cas d'acide oxalique que dans le cas de crème de tartre. Les échantillons teints montrent d'une manière patente cette différence. Dans le dernier cas, un vert noirâtre est produit, tandis que dans le premier la couleur est plus pleine, excepté quand 1 molécule d'acide oxalique est employée. L'aspect noirâtre des couleurs obtenues avec la céruléine indique toujours qu'il est fixé trop peu de mordant sur la fibre, de telle sorte qu'une portion de la matière colorante devient fixée sans le concours du mordant.

En teinture avec la galléine, les bains sont complètement épuisés, excepté quand 1 molécule d'acide oxalique ou de crème de tartre est employée. L'eau n'enlève point de matière colorante. Quand 1 molécule de l'une ou de l'autre substance est employée, la couleur obtenue est rouge brunâtre. Les échantillons mordancés avec le concours d'acide oxalique présentent une nuance rougeâtre et les autres une nuance bleuâtre.

Les expériences ci-dessus mentionnées font voir qu'un mordant d'étain composé de quantités équivalentes de chlorures stanneux et stannique donne d'excellents résultats, surtout par l'addition d'acides organiques. Le chlorure stanneux pris isolément se dissocie étant délayé avec l'eau. Le chlorure stannique se dissocie, dans les bains de mordant le plus concentrés, à une température de 80° à 90° centigrades, tandis que le mordant mixte (Sn^2Cl^6) ne se dissocie, dans les conditions ayant lieu dans le mordançage, ni par l'échauffement, ni par l'addition d'eau.

Le chlorure stannique, à lui seul, est un mauvais mordant, même avec le concours d'un acide organique; mais par l'addition de chlorure stanneux, ses propriétés défavorables se modifient et il donne parfois de meilleurs résultats que le chlorure stanneux et l'acide oxalique.

Le mordant Sn^2Cl^6 ne subit pas la « dissociation préjudiciable » à laquelle sont sujets séparément les chlorures stanneux et stannique.

La quantité d'acide organique le plus appropriée à l'usage est celle qui suffit justement à remplacer le total de chlore dans Sn^2Cl^6, c'est-à-dire 3 *molécules* d'acide oxalique ou de crème de tartre pour 1 molécule $SnCl^4.5H^2O + 1$ molécule $SnCl^2.2H^2O$. On peut même employer, sans inconvénient sérieux, 2 molécules d'acide au lieu de 3.

En estimant que des pleines couleurs sont produites par l'emploi d'une quantité de mordant équivalente à 6 pour 100 $SnCl^4.5H^2O$, 1 kilogramme de laine doit être mordancé avec une solution dont voici la composition : 30 litres d'eau, 19 gr. 28 de chlorure stanneux, 30 grammes de chlorure stannique, avec addition soit de 48 gr. 34 de crème de tartre, soit de 32 gr. 4 d'acide oxalique.

Des expériences complémentaires ont montré que les solutions de chlorure stannique ou de tartrates, étant gardées pendant longtemps, deviennent sujettes à la dissociation et peu efficaces comme mordants, étant donné que la laine n'est pas capable de s'emparer du précipité qui résulte de la dissociation. Il en est de même des solutions de Sn^2Cl^6.

En mordançant la laine avec une quantité déterminée de *tartrate d'aluminium* [équivalente à 6 pour 100 $Al^2(SO^4)^3$] et en variant les quantités de *tartrate stanneux* (de 1/10 molécule à 1 molécule), avec addition de 2 molécules de crème de tartre à chaque molécule de chlorure stanneux, on a pu observer les faits suivants :

Quand 4/10 à 1 molécule $SnCl^2$ étaient employés, les bains étaient troubles et devenaient clairs par l'ébullition. Les eaux résultant du lavage des échantillons teints étaient claires, étant filtrées. Les bains de mordant ne montraient pas de traces d'aluminium; mais quand 7/10 à 1 molécule $SnCl^2$ étaient employés, des traces d'étain ont été découvertes.

En teinture avec l'alizarine, tous les bains sont épuisés et restent acides. L'eau bouillante n'enlève rien à l'échantillon teint. Avec l'augmentation de quantités d'étain, les couleurs deviennent plus jaunes. En employant 1/2 molécule $SnCl^2$, la nuance est distinctement jaune; avec 1 molécule $SnCl^2$, elle est orangée. Le rouge bleuâtre ou quel-

quefois sombre propre au colorant obtenu avec l'alizarine et l'aluminium ne se manifeste qu'au cas où les sels d'étain ne sont pas employés.

Le mordançage avec le tartrate d'aluminium et le tartrate stanneux présente encore cet avantage que les couleurs des échantillons teints ne s'effacent pas, tandis que celles des échantillons teints avec le tartrate d'aluminium seul s'effacent légèrement. L'addition de 1/2 molécule $SnCl^2 + 1$ molécule de crème de tartre prévient complètement cet inconvénient.

En teinture avec le quercitron, les bains sont très bien épuisés. Par l'ébullition prolongée, les couleurs jaunes deviennent plus sombres. Le mordant d'aluminium produit une coloration jaune grisâtre. Avec l'augmentation de la quantité de chlorure stanneux dans le bain, le jaune vire au rouge.

En teignant avec la gaude, les bains sont bien épuisés. Le mordant d'aluminium à lui seul donne un jaune intense; par l'addition de chlorure stanneux, la couleur devient plus pâle et plus verte.

Une autre série d'expériences a été effectuée, dans laquelle le *tartrate d'aluminium* et le *tartrate stannique* ont été employés à la place du chlorure stanneux. Voici les résultats obtenus : la turbidité du bain de mordant ne disparaît pas par l'ébullition; la laine mordancée fournit, étant lavée, des eaux troubles, et les liquides résultant du mordançage, après avoir été filtrés, ne contiennent pas d'étain.

En teinture avec l'alizarine, tous les bains sont bien épuisés. Les échantillons teints ne perdent rien par l'ébullition. L'addition de tartrate stannique au bain de mordant ne produit pas une différence de nuances, et les couleurs s'effacent justement au même point que dans le cas où le tartrate d'aluminium seul est employé, ce qui prouve évidemment que très peu d'étain est fixé sur la laine à côté de l'aluminium. Ce fait est confirmé dans le cas de teinture avec le quercitron et la gaude.

Ces expériences montrent qu'il n'est pas bon d'employer comme mordant les sels stanniques en combinaison avec les sels d'aluminium, et que pour obtenir un mordant mixte, il faut ajouter au tartrate d'aluminium un mélange de chlorure stanneux et de crème de tartre.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Il résulte de toutes les expériences de mordançage avec les sels d'aluminium et d'étain décrites plus haut que la laine possède nombre de propriétés qui entrent en jeu au cours de cette opération.

Ces propriétés peuvent être résumées comme il suit :

1.— La fibre de laine possède la capacité d'attirer des précipités floconneux et finement divisés dans une solution et de les retenir avec une force considérable. Cette attraction faible dans les solutions froides augmente avec l'élévation de la température, et, par l'ébullition prolongée, une quantité considérable de ce précipité se dépose sur la fibre. Le précipité ainsi déposé sur la fibre en est séparé par le lavage.

Si le précipité en suspens est du sulfate d'aluminium basique, la laine le retient d'une manière assez ferme, et si, après le rinçage, elle est teinte avec l'alizarine, le sel d'aluminium mécaniquement fixé forme une couleur et peut être jusqu'à un certain point séparé de la fibre.

Les précipités de sels stanniques basiques déposés par l'ébullition sur la laine n'adhèrent que très faiblement à la fibre et sont facilement séparés pendant le rinçage, ce qui fait qu'en teinture, la séparation de la couleur, comme dans le cas ci-dessus, n'a pas lieu. Les mordants d'aluminium qui se comportent comme nous venons de le mentionner fournissent des couleurs qui possèdent en un haut degré le défaut de s'effacer.

2. — La fibre de laine a la propriété de tirer les acides des liquides acides et de les retenir avec une force considérable. Cette force varie avec les différents acides et les différentes températures. On sait, par exemple, que la laine s'empare facilement de l'acide sulfurique et le retient avec une telle force qu'il est extrêmement difficile de l'en

tirer par un lavage réitéré. Les dernières portions d'acide ne sont séparées d'une « laine épuisée » qu'après avoir passé par une solution de soude.

3. — La fibre de laine possède encore la propriété de décomposer certains sels métalliques en solution, et ceci s'effectue le plus complètement à la température d'ébullition. C'est dans cette propriété que réside la possibilité de mordancer la laine en la soumettant simplement à l'ébullition avec des solutions de sels métalliques.

Il est trouvé que la laine peut seulement décomposer les sels mordants en sels plus ou moins basiques et en acides libres ou sels acides. Cette conception de la réaction qui a lieu pendant l'opération de mordançage est très plausible et peut être déduite des propriétés de ces sels basiques et des acides correspondants.

Les auteurs ont trouvé que, par l'ébullition de la laine avec du sulfate d'aluminium, il se sépare du liquide un précipité blanc floconneux. En rinçant la laine avec l'eau, le liquide résultant de cette opération contient aussi le même précipité; en teinture avec l'alizarine, une couleur rouge se sépare toujours dans le bain; une autre portion de cette couleur est séparée par le lavage définitif. L'examen microscopique de la fibre teinte montre que la couleur d'alizarine se dépose en petites particules, principalement sur la surface, ce qui fait que la couleur s'efface bien vite. De meilleurs résultats paraissent être obtenus par l'addition d'acide sulfurique au liquide, dans une proportion qui ne dépasse pas 1 molécule d'acide sulfurique pour le sulfate employé.

Ces phénomènes peuvent être expliqués ainsi qu'il suit :

La fibre de laine décompose facilement, à une température élevée et en présence de l'eau, le sulfate en sels basiques et acides. Une dissociation insignifiante suffit pour former avec le sulfate d'aluminium, surtout à la température d'ébullition, un sulfate basique insoluble qui se dépose naturellement à la surface de la fibre avant que la solution de mordant puisse pénétrer à l'intérieur de celle-ci. Les sulfates basiques solubles sont absorbés par la fibre, tandis que les sels basiques insolubles adhèrent en partie à la fibre et en partie se trouvent en suspens dans le liquide.

Il en résulte qu'un excès de sulfate d'aluminium sépare du sulfate basique de la fibre et détermine un mordançage peu favorable. Si la laine est bouillie avec du tartrate d'aluminium, il ne se sépare pas de précipité dans le bain, aucun composé insoluble ne se sépare pendant le rinçage et aucune couleur adhérant mécaniquement à la fibre ne se forme en teinture. Examinée sous microscope, la fibre teinte semble l'être uniformément à travers toute sa masse et ne montre pas de particules de matière colorante amassées à sa surface. Dans le cas de tartrate d'aluminium, il est évident que, les sels basiques insolubles ne se formant que très difficilement, il n'y a pas de dépôt à la surface de la fibre et la solution de mordant parvient à l'intérieur de celle-ci pour y être décomposée. L'acide tartrique mis en liberté n'est absorbé par la fibre qu'en quantités peu considérables. En teinture, le tartrate basique d'aluminium retenu par la fibre forme, avec mise en liberté d'acide, une couleur qui imprègne toute la substance de la fibre.

Avec les sels d'étain, on peut s'attendre à des résultats analogues; mais les propriétés particulières à ces sels en rendent difficile l'examen.

Les sels d'étain examinés (le chlorure et le tartrate), même en solutions étendues, se décomposent par l'échauffement avant que la fibre de laine y soit introduite. Cette dernière n'est pas capable de s'emparer des sels basiques ainsi formés.

Le chlorure stanneux est décomposé rien qu'à avoir été étendu d'eau, et la substance précipitée n'est pas enlevée par la laine. L'oxalate stanneux et le tartrate stanneux produits sous forme de précipités cristallins par l'addition d'acide oxalique et d'acide tartrique aux solutions de sels stanneux, sont insolubles dans l'eau ; mais par l'ébullition, la fibre de laine s'en empare et ils disparaissent de la solution trouble. C'est ce qui les distingue des précipités floconneux résultant de la décomposition des sels stanniques, précipités qui ne sont pas propres à être retenus par la fibre.

De ce qui précède, il découle la conclusion suivante :

4. — Un bon mordant pour laine doit certainement être susceptible d'être décomposé

par la fibre; mais en même temps, il doit opposer à la décomposition une certaine résistance qui suffise justement pour que le liquide ne soit décomposé qu'après avoir pénétré à l'intérieur de la fibre. Par conséquent, tout mordant qui se décompose en dehors de la fibre par la dilution, par l'élévation de température ou par l'action de la fibre elle-même, donne de mauvais résultats comme tel.

Comme c'est l'acide présent dans le bain qui modifie le caractère du mordant, on ne peut remplacer la crème de tartre que par un corps dont les sels d'aluminium, de fer, etc., se comportent comme il est décrit plus haut.

5. — En général, ce sont les sels des acides organiques qui répondent aux conditions mentionnées ci-dessus.

6. — La fibre de laine s'empare des sels basiques pendant la dissociation du liquide mordant et les retient d'une manière tellement ferme qu'ils ne se séparent pas par lavage. Que la laine s'empare effectivement des sels basiques et non des hydrates, ceci est démontré par le fait que, dans toutes les expériences effectuées par les auteurs, les bains de couleur épuisés montraient une réaction acide. Un mordant convenable doit déposer dans la fibre ces sels basiques d'une telle façon et à un tel état moléculaire que les propriétés optiques de la couleur en soient autant rehaussées que possible.

7. — En mordançant la laine, on n'a pas besoin d'avoir recours à un fixage spécial, le mordançage et le fixage s'effectuant à la fois dans une seule et même opération. Une longue ébullition dans le bain liquide mordant donne de bons résultats, le mordant enlevé par la fibre étant décomposé d'une manière plus complète et donnant lieu à la saturation plus parfaite de celle-ci.

8. — Par le lavage de la laine mordancée, le sel basique enlevé par la fibre est encore décomposé et l'acide résultant de cette décomposition est partiellement séparé. De l'acide est toujours mis en liberté pendant la formation de la couleur dans le bain de couleur. Une autre portion d'acide est encore introduite dans le bain par la laine mal lavée, et pour cette raison il est absolument nécessaire de la laver encore une fois au cas où la présence d'acide libre dans le bain revêt un caractère préjudiciable (en empêchant la formation de la couleur). Si la présence d'acide n'est pas préjudiciable ou même avantageuse, comme en teinture avec la cochenille, il n'est pas nécessaire de laver encore une fois la laine, et le mordançage et la teinture peuvent être effectués dans le même bain.

9. — La totalité d'acide retenu par la laine ne peut pas en être séparée par le lavage. Du reste, la séparation totale de l'acide n'est pas nécessaire dans bien des cas. Mais quand elle est indispensable, on l'effectue au moyen d'une solution d'acétate de soude. En teignant avec l'alizarine une laine mordancée avec un sel d'étain et traitée avec l'acétate de soude, la couleur obtenue est grise et peu satisfaisante, ce qui prouve que, même avec l'alizarine, une certaine quantité d'acide doit être présente dans le sel basique retenu par la fibre, pour qu'une bonne couleur puisse se former. Le traitement alcalin de la laine mordancée ou la présence d'alcali dans le bain de couleur ne mène pas à la formation des couleurs fines.

10. — L'acidification du bain de mordant donne en général des résultats favorables; mais un excès d'acide modifie les propriétés favorables du bain, une moindre quantité de mordant étant alors fixée sur la fibre.

Les conclusions ci-dessus ne visent pas à expliquer tous les phénomènes qui ont lieu pendant l'opération de mordançage et de teinture. Ce sont tout simplement les premières conclusions tirées des faits observés dont l'explication théorique est encore à attendre.

Les résultats spéciaux obtenus par les auteurs peuvent être résumés ainsi qu'il suit:

1. — La laine, bien que purifiée par les moyens ordinaires, contient toujours de la graisse. Celle-ci étant tirée avec de l'éther, de meilleurs résultats sont obtenus en teinture.

2. — Une quantité de tartrate d'aluminium égale à 6 pour 100 $Al^2(SO^4)^3$ par poids de la laine employée est très favorable.

3. — Pour obtenir de pleines couleurs, il suffit de mordancer la laine avec une quan-

tité de $SnCl^2.2H^2O$ qui correspond à 6 pour 100 $SnCl^4.5H^2O$, avec addition d'acide organique.

4. — Des résultats passables sont obtenus, même quand une quantité de chlorure stanneux est employée, qui ne correspond qu'à 2 pour 100 de chlorure stannique.

5. — Le chlorure stannique à lui seul donne de mauvais résultats.

6. — Le mélange de chlorures stannique et stanneux produit d'excellents résultats, mais il ne doit pas être gardé pendant longtemps en solution.

7. — En teinture avec la cochenille, il est observé que la laine mordancée avec les sels stanneux s'empare de plus d'acide que celle mordancée avec les sels stanniques. Dans le dernier cas, une petite quantité d'étain est fixée par la fibre, et, bien que le liquide mordant soit beaucoup plus acide que dans le cas de chlorure stanneux, la fibre s'empare d'une moindre quantité d'acide.

8. — La cochenille donne de bons résultats avec un mordant composé par les chlorures stannique et stanneux.

9. — En mordançant avec $Al^2(SO^4)^3$, il faut employer 3 molécules de crème de tartre pour chaque molécule $Al^2(SO^4)^3$, bien qu'en pratique cette proportion puisse être réduite de moitié, sans que l'intensité et la beauté de la couleur en soient trop affectées.

10. — En mordançant avec $SnCl^2$, 1 molécule de crème de tartre et l'acide oxalique ou tartrique, il est fixé plus d'étain sur la fibre contenant de l'acide tartrique que sur celle contenant de l'acide oxalique; les deux acides fixent plus d'étain que la crème de tartre.

11. — En mordançant avec un mélange de chlorures stanneux et stannique, il est bon d'employer 3 molécules d'acide oxalique pour 1 molécule $SnCl^2$ et 1 molécule $SnCl^4$. Dans ce cas, l'acide oxalique fixe plus d'étain que la crème de tartre.

12. — Quant au mordançage avec les sels d'aluminium et d'étain, on obtient les meilleurs résultats en employant le tartrate d'aluminium et le chlorure stanneux avec la crème de tartre.

Pour les matières colorantes employées dans les expériences décrites plus haut, il faut remarquer ce qui suit :

1. — L'alizarine forme sur mordant d'aluminium un beau rouge quelquefois virant au brun. Sur mordant d'étain, différentes nuances peuvent être obtenues variant du jaune clair à l'orangé écarlate sombre. Moins la fibre contient d'étain et plus d'acide, plus sale et sombre est le jaune obtenu. L'orangé écarlate le plus fin est obtenu en employant 4 à 5 pour 100 $SnCl^2 + 1/2$ molécule d'acide tartrique. La proportion de 1 molécule $SnCl^2 + 1/2$ molécule d'acide tartrique fixe sur la fibre le maximum d'étain avec le minimum d'acide, d'où la belle couleur qu'elle forme avec l'alizarine. Les chlorures d'étain mixtes donnent avec 3 molécules d'acide oxalique des couleurs analogues.

2. — L'orangé d'alizarine produit sur la laine non mordancée une nuance brun rouge de l'orangé; sur mordant d'aluminium, il forme un orangé brunâtre; sur mordant d'étain, un orangé virant au brun jaune.

3. — Le bleu d'alizarine S produit sur la laine non mordancée une légère nuance bleu gris; sur mordant d'aluminium, il forme un bleu violet; sur mordant d'étain, un bleu violet foncé.

4. — La céruléine S produit sur la laine non mordancée une couleur grise virant au vert noirâtre; sur mordant d'aluminium, elle forme quelquefois un vert d'olive; sur mordant d'étain, la céruléine ne donne pas de résultats favorables.

5. — La galléine produit sur la laine non mordancée une couleur brun rougeâtre très diffuse; sur mordant d'aluminium, elle forme un beau bleu violet; sur mordant d'étain, même couleur.

6. — La cochenille forme sur mordant d'étain l'écarlate bien connue qui devient jusqu'à un certain point plus jaune, plus le bain contient d'acide.

7. — Le bois jaune produit sur mordant d'aluminium une couleur jaune grisâtre; sur mordant d'étain, un jaune plus pur.

8. — Le quercitron produit sur mordant d'aluminium un jaune virant au gris; sur mordant d'étain, un jaune rougeâtre.

9. — La gaude produit quelquefois sur mordant d'aluminium une couleur jaune verdâtre; sur mordant d'étain, la couleur jaune prend une nuance verdâtre plus prononcée; mais elle est plus pâle que dans le cas de mordant d'aluminium.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry.*) J. E.

SUR LE DOSAGE DE L'AZOTE D'APRÈS KJELDAHL

(*Dingler's polyt. Journal*, 1886, p. 554.)

Pour doser l'azote dans les substances organiques, J. Kjeldahl (1) propose de chauffer pendant deux ou trois heures environ 1 gramme de la substance avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, d'ajouter un peu de permanganate de potasse pour compléter l'oxydation, puis de déplacer par un excès de soude l'ammoniaque formée.

A. Morgen (2) et M. Maercker (3) confirment la valeur de la nouvelle méthode et en font ressortir l'avantage économique : un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl ne revient pas à plus de 22 centimes, dont 10 pour le gaz, alors qu'un dosage à la chaux sodée coûte au moins 55 centimes, dont 25 pour le gaz. Le travail est simplifié de telle sorte que deux opérateurs exécutent facilement 48 dosages par jour. Il est, de plus, inutile de pulvériser les échantillons, de telle sorte que l'on peut doser l'azote dans des liquides, dans les moûts par exemple, en évaporant à sec et traitant directement dans la capsule ou le matras d'évaporation par l'acide sulfurique.

Lorsque l'on a affaire à des substances organiques riches en azote, comme les fourrages, les tourteaux de graines oléagineuses, etc., il suffit d'opérer sur 1 gramme de matière. Les résultats sont suffisamment précis, et l'oxydation de la substance ne prend pas un trop long temps et use peu de permanganate. Lorsque l'on analyse des engrais généralement peu azotés, il convient d'opérer sur 1 gr. 5 ou plus de substance; on fait de même dans le cas où l'engrais, bien que riche en azote, est composé de fragments grossiers, débris de corne, etc., parce qu'il est difficile, dans ce cas, d'obtenir sur 1 gramme un échantillon moyen. Pour des substances fortement azotées, comme le sang desséché, les farines de légumineuses, etc., 1 gramme suffit.

L'échantillon est traité par 20 centimètres cubes d'un mélange formé de 4 volumes d'acide sulfurique pur concentré et 1 volume d'acide sulfurique fumant. On ajoute environ 2 grammes d'anhydride phosphorique et l'on chauffe d'abord doucement pour éviter le débordement du liquide, à redouter surtout avec les fourrages, notamment ceux qui sont riches en matières grasses. Lorsque les écumes se sont apaisées, on élève la température jusqu'à vive ébullition, c'est-à-dire jusqu'à ce que la liqueur arrive *réellement au bouillon*. Les auteurs ont reconnu qu'il était nécessaire de pousser la température jusque-là, surtout lorsque l'on analyse des substances difficiles à oxyder, comme les tourteaux d'huile, etc. En négligeant de chauffer au point voulu, on obtient des résultats trop faibles.

D'après Kjeldahl, il faut chauffer en moyenne pour les engrais ordinaires pendant une demi-heure, pour les engrais contenant du sang desséché ou de la corne et pour les grains, farines, etc., pendant deux, quatre et jusqu'à cinq heures, jusqu'à ce que la liqueur n'apparaisse plus que faiblement colorée. On ajoute alors le permanganate de potasse. L'opération terminée, on passe le produit dans un matras d'un demi-litre; on sursature par la soude caustique, on distille l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique

---

(1) *Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1883, p. 1008.
(2) *Chemiker Zeitung*, 1884, p. 432.
(3) *Wochenschrift für Brauerie*, 1885, p. 190.

titré et l'on dose l'excès d'acide avec la soude ou la baryte caustiques. Pour éviter les soubresauts pendant la distillation, on ajoute du zinc au liquide alcalin.

Pour l'attaque par l'acide sulfurique, on emploie une marmite ou plat en fer dont le fond est repoussé en six creux hémisphériques; au centre est fixée une tige qui supporte à hauteur convenable un plateau en tôle percé d'ouvertures en demi-lune où passent les cols des matras. Les six creux sont garnis de sable et chacun reçoit un matras dont le col est disposé obliquement, de façon à éviter les projections. L'appareil est complété par un tube à gaz circulaire où sont fixés six brûleurs Bunsen.

Pour la distillation de l'ammoniaque, on se sert d'un dispositif analogue : le plateau où reposent les matras est percé d'ouvertures garnies de toile métallique.

On économise notablement le combustible en remplaçant le sable du premier appareil par un alliage fusible composé, par exemple, de :

Étain	2 parties.
Plomb	2 —
Bismuth	1 partie.

Chaque capsule est chauffée par un bec spécial muni d'un robinet régulateur. Le réfrigérant est un grand récipient quadrangulaire en fer-blanc traversé par six tubes de verre ouverts aux deux extrémités, fixés au moyen de bouchons en caoutchouc; il est disposé obliquement et traversé par un courant continu d'eau froide.

D'après Reinke (1) ce procédé est plus exact dans beaucoup de cas, notamment pour le dosage de l'azote des levures, que le procédé à la chaux sodée. Pour les analyses de moûts, cet auteur recommande de les faire fermenter au préalable avec un peu de levure; il suffit d'étendre quelques cellules de bonne levure à 100 centimètres cubes et de semer une vingtaine de gouttes de ce liquide. Après quelques heures, la fermentation est assez avancée pour que l'on puisse évaporer à sec en présence de 2 à 4 gouttes d'acide sulfurique; l'oxydation se fait alors avec une extrême rapidité.

G. Czeczetha (2) observe que l'addition du permanganate sec occasionne facilement des projections, et propose d'employer ce réactif en dissolution saturée que l'on fait arriver dans l'acide sulfurique au moyen d'un tube avec entonnoir à robinet. Pour éviter une déperdition d'ammoniaque lorsque l'on sursature l'acide sulfurique par la lessive caustique, le même auteur commence par clore le matras contenant le produit de l'oxydation sulfurique et le relie avec le réfrigérant et avec l'appareil à absorption; le bouchon du matras livre passage à la douille d'un petit entonnoir de sûreté (3) par lequel on introduit la lessive de soude en excès pour le déplacement de l'ammoniaque. L'acide titré est au dixième normal; on neutralise avec de la soude au même titre en prenant comme indicateur la phénolphtaléine.

E. Bosshard (4) a appliqué avec succès ce procédé à l'analyse de l'asparagine, de la leucine, de la glutamine et d'autres albuminoïdes. Il fait observer que la soude caustique employée ne doit pas contenir de salpêtre qui pourrait fournir de l'ammoniaque. Par l'ébullition en présence de beaucoup de zinc, l'hydrogène dégagé en grande abondance peut entraîner de la lessive de soude dans l'acide titré; cet inconvénient disparaît lorsque l'on n'ajoute qu'une petite quantité de zinc suffisante pour empêcher les soubresauts en déterminant un léger dégagement de gaz.

Pfeiffer (5) confirme ces indications; pour avoir toutes garanties contre un entraînement de poussière de lessive alcaline, il intercale entre le matras et le réfrigérant un tube garni de perles en verre.

C. Brünnemann et F. Seyfert (6) ont reconnu qu'il y a grand avantage à employer,

---

(1) *Loc. cit.*, p. 191.
(2) *Monatshefte für Chemie*, 1885, p. 63.
(3) Entonnoir à robinet de Welter.
(4) *Zeitschrift. für analytische Chemie*, 1885, p. 199.
(5) *Ibid.*, p. 390.
(6) *Chemiker Zeitung*, 1885, p. 1820.

pour le traitement sulfurique et l'ébullition alcaline qui suit, des ballons de forme sphérique au lieu de matras à fond plat. Après quelques opérations, le verre est traversé par d'innombrables crevasses qui se remarquent surtout à la lumière par irisation. Lorsque l'on opère avec des matras, ces crevasses se localisent spécialement abondantes au ressaut du verre formé par le passage de la panse au fond du matras; il arrive alors fréquemment que le fond se détache tout d'une pièce. Alors qu'un matras ne peut supporter plus de cinq opérations, on peut en faire quinze ou vingt dans un ballon. Si l'on fait usage comme support des ballons de l'assiette en fer à six creux, il est préférable, au lieu de garnir ces capsules de sable, d'y disposer de la toile métallique. On arrive plus vite à l'ébullition, que l'on peut aussi régler plus facilement. Il est bon d'ajouter d'abord à la substance analysée 5 centimètres cubes seulement d'acide sulfurique avec l'anhydride phosphorique, de chauffer doucement pendant quelque temps, puis d'ajouter les quinze autres centimètres cubes d'acide lorsque le premier dégagement tumultueux de gaz est calmé. On évite de la sorte le débordement d'écumes, même lorsque l'on opère sur des terreaux formés presque exclusivement de matière organique volumineuse.

La distillation de l'ammoniaque s'accompagne quelquefois de soubresauts inattendus; le ballon, en retombant sur le support métallique, se brise. D'autres fois, le fond se détache lorsque la flamme échauffe trop vivement un point de la capsule métallique. On évite des accidents trop fréquents par l'emploi des becs à couronne qui divisent et étendent la flamme.

L'addition d'acide phosphorique offre un avantage spécial lorsque l'on analyse des terres contenant à la fois de l'alumine et du gypse; les soubresauts pendant l'ébullition en sont notablement diminués.

Voici comment il convient d'opérer, d'après C. Cernold (1) : 1 gramme de substance desséchée (engrais animal, tourteau, etc.) est introduit dans un ballon de 100-150 centimètres cubes de capacité, ayant au moins 10 centimètres cubes de col; on ajoute 15 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant et l'on chauffe doucement le ballon, le col incliné pour éviter les pertes par projection, jusqu'à ce que l'écume cesse de se produire. On pousse ensuite la température jusqu'à l'ébullition de l'acide sulfurique que l'on maintient pendant deux heures; durant ce temps, l'opération ne nécessite aucune surveillance. A peine risque-t-on des projections; mais elles ne peuvent occasionner de pertes lorsque le col du ballon est disposé obliquement. Au début, le ballon contient souvent, jusque près de la naissance du col, des particules charbonnées; mais celles-ci disparaissent peu à peu, entraînées par l'acide condensé le long des parois. On facilite ce nettoyage en tournant de temps à autre le ballon sur son axe. Au bout d'une couple d'heures, les parois sont tout à fait nettes et le ballon contient une liqueur épaisse jaune ou brunâtre. On ajoute à ce moment de 1 à 2 décigrammes de permanganate en poudre et on laisse refroidir. On étend d'eau (15 centimètres cubes environ) et l'on passe la liqueur avec les eaux de lavage du ballon dans un matras de 600 à 800 centimètres cubes. On ajoute deux ou trois fragments de grenaille de zinc de la grosseur d'un grain de maïs, puis on sursature l'acide avec 80 à 90 centimètres cubes d'une lessive de soude à 30 pour 100. Le matras rapidement clos est mis en communication avec un réfrigérant ordinaire descendant dont l'extrémité libre plonge dans l'acide titré contenu dans un matras Erlenmeyer. Pour éviter l'entraînement de gouttelettes projetées, on a disposé à l'entrée du tube de dégagement un tampon de toile métallique fine ou de laine de verre. Il faut, pour éviter les soubresauts, chauffer de telle sorte que le liquide distille goutte à goutte; l'opération dure environ trois quarts d'heure. Au bout de ce temps, on s'assure que les vapeurs condensées ne sont plus ammoniacales, puis on titre.

Les auteurs recommandent tous de s'assurer que l'acide sulfurique employé ne contient pas d'ammoniaque, puis de n'employer que des verres de bonne qualité pour la condensation des vapeurs ammoniacales. Il est bon, de temps à autre, de faire un essai de contrôle avec du sucre pur ou toute autre substance non azotée.

(1) *Archiv. der Pharmacie*, 1885, p. 177.

R. Warington (1) assure que le procédé de Kjeldahl ne donne point de résultats exacts lorsqu'il y a des nitrates dans la substance analysée, à cause de la formation intermédiaire et de la décomposition du nitrate d'ammoniaque.

J.-H. Stebbins (2) prétend, au contraire, avoir obtenu d'excellents résultats, même en présence de quantités notables de nitrate. Par contre, d'après lui, le procédé est inapplicable au dosage de l'azote des groupes aromatiques.

Dans ses recherches sur la séparation des amides d'avec les substances protéiques dans les aliments et les fourrages, H. Wilfarth (3) ayant précipité les composés protéiques par l'oxyde de cuivre d'après le procédé de Stutzer, observa que la décomposition de ces substances par l'acide sulfurique se produisait avec une rapidité inaccoutumée. En étudiant le phénomène de plus près, il constata que la présence de divers sels métalliques — sels de mercure, de cuivre, de fer, etc., — active remarquablement l'oxydation; l'oxygène combiné au métal se porte sur la substance organique, tandis qu'à son tour l'acide sulfurique ramène au maximum l'oxydule métallique, de telle sorte que le métal sert de véhicule à l'oxygène de l'acide sulfurique qu'il transporte sur la matière organique.

Beaucoup de produits, comme le foin, les tourteaux de betteraves, le sang desséché, le sucre pur, etc., résistent beaucoup à la combustion sulfurique; il faut faire bouillir l'acide pendant quatre ou six heures pour détruire la matière organique. En ajoutant du cuivre, on arrive au même résultat en moins d'une heure et demie, avec du mercure en moins de trois quarts d'heure. De plus, il n'y a jamais à redouter, en présence de ces métaux, une ébullition irrégulière accompagnée de soubresauts. Avec le mercure, on atteint une destruction si complète que la liqueur arrive à parfaite décoloration et que le traitement subséquent par le permanganate de potasse devient inutile. Avec le cuivre, on reconnaît mal la fin de l'opération, d'ailleurs sensiblement plus longue qu'avec le mercure. Avec ce dernier métal, d'autre part, il se produit des combinaisons de mercurammonium qui ne se décomposent que lentement par l'ébullition avec les lessives alcalines. Il convient, pour écarter cet inconvénient de traiter la liqueur avant la distillation par le sulfure de potassium. A cet effet, on dissout 40 grammes de sulfure de potassium marchand dans un litre d'eau et l'on ajoute un peu d'hydrate de potasse dont la présence rend la liqueur plus stable et empêche la séparation de soufre. On fixe à peu près le titre de cette liqueur de manière à connaître la quantité nécessaire pour précipiter à chaque fois le mercure ajouté. Il est bon d'employer un excès de réactif, environ 50 pour 100 de plus qu'il n'en est théoriquement nécessaire, la présence de sulfure alcalin ne pouvant influencer l'exactitude du dosage.

Pour déplacer l'ammoniaque, l'auteur emploie de préférence la potasse caustique qui soubresaute beaucoup moins que la soude lorsque la concentration est telle qu'il reste dans la liqueur, même à l'ébullition, du sulfate de potasse non dissous, c'est-à-dire que le volume total — pour 20 centimètres cubes d'acide sulfurique — n'atteint pas 300 centimètres cubes. Lorsque la dilution est plus grande ou que l'on fait usage de soude caustique, on observe des soubresauts très violents que l'on peut cependant atténuer ou même supprimer par l'addition de quelques fragments de zinc métallique. L'addition d'un excès de sulfure alcalin offre encore cet avantage d'empêcher la réduction par le zinc des nitrates qui sont toujours contenus en plus ou moins petite quantité dans les lessives alcalines et d'éviter ainsi une erreur qui peut, dans certains cas, être considérable.

Il est essentiel que l'acide sulfurique employé soit exempt d'acide nitrique. Si l'on dispose d'acide sulfurique fumant, on se servira avec avantage d'un mélange de 2 parties de cet acide et de 3 parties, en volume, d'acide ordinaire. Avec l'acide à 66° seul, il faut

(1) *Chemical News*, 1885, t. 52, p. 162.
(2) *Journal of the American chemical Society*, 1885, p. 108.
(3) *Zeitschrift. des deutschen für Vereins Rübenzucker Industrie*, 1885, p. 463.

chauffer plus longtemps et prendre plus de précautions. Une addition d'acide phosphorique n'offre, d'après l'auteur, aucun avantage.

Pour un échantillon de 1 à 2 grammes, il suffit de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique. Enfin, Wilfarth ne se sert que de ballons en verre de potasse qui résiste bien mieux que le verre à la soude.

La substance analysée doit être séchée à l'air ou à l'étuve; elle n'a besoin d'être pulvérisée qu'autant qu'il est nécessaire pour assurer la bonne moyenne de l'échantillon. Pour les liquides qui s'évaporent facilement, on peut concentrer dans le ballon même; pour les moûts, jus de betteraves, mélasses, etc., on opère comme d'habitude dans une capsule ouverte avec du sable. Les soubresauts ne sont pas à redouter dans ce cas, même avec 20 grammes de sable, lorsque l'on opère avec le mercure.

Lorsque le produit contient plus de 2 pour 100 d'acide nitrique, les résultats sont souvent trop faibles.

En résumé, la méthode de Kjeldahl paraît appelée à rendre de bons services pour l'analyse des engrais et de la plupart des substances organiques azotées : denrées alimentaires, fourrages, etc. Elle n'est pas applicable aux amines à noyau aromatique. Les résultats sont aussi incertains lorsque la substance analysée contient beaucoup de nitrate. Cette méthode s'applique donc à tous les dosages que l'on faisait communément par la méthode de Will et Warrentrap (chaux sodée); elle présente sur cette dernière l'avantage d'une exécution plus rapide, plus facile, et une économie de frais assez importante.

Accident de laboratoire (Avertissement) (1).

A l'éditeur des *Chemical News*.

Monsieur,

Le 24 novembre, il m'est arrivé un sérieux accident au laboratoire. Les détails en auront de l'intérêt, non seulement pour mes amis, chimistes anglais, mais pour les chimistes en général.

Voulant enlever le bouchon d'un flacon renfermant du trichlorure de phosphore, je chauffais avec beaucoup de précaution le goulot sur une petite lampe à esprit de vin, lorsque le flacon se réduisit en pièces avec une grande violence. Ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant la formation d'une grande quantité d'acide chlorhydrique dans le flacon par l'entrée graduelle de l'humidité, ce qui avait établi dans le flacon une pression très forte. Le trichlorure avait servi pendant plusieurs années comme spécimen sur la table des cours. Malheureusement, je n'avais pas songé à la probabilité de cette décomposition, et, manquant de clairvoyance, je regardais naturellement de très près le flacon au moment de l'explosion. Mon œil droit fut profondément coupé par le verre, la cornée et l'iris grandement blessés, et, par suite, l'humeur aqueuse écoulée. L'hémorragie de l'iris qui s'ensuivit a empêché d'explorer l'œil avec l'ophthalmoscope, de sorte que l'étendue réelle de la blessure ne peut encore être bien établie. Il y a des raisons d'espérer qu'il ne reste pas de verre dans l'œil, mais ce n'est pas certain. Chose étrange à dire, la blessure ne m'a pas causé la plus légère douleur, et l'inflammation a été prévenue jusqu'ici. Pour le moment, la vision de l'œil blessé est perdue, mais sera recouvrée, on l'espère. J'ai l'avantage des soins de M. Scriba, chirurgien oculiste allemand, plein de talent, et de M. Macdonald, médecin canadien, de sorte que mes amis n'ont pas à craindre que je me trouve sans les conseils utiles de la médecine.

Je suis, etc. EDWARD DIVERS.

Au collège impérial des ingénieurs, Tokio, 29 novembre 1884.

---

(1) *Chemical News*, 9 janvier 1885.

LA DÉTERMINATION DES HUILES EMPYREUMATIQUES DANS LES SPIRITUEUX

Par A. Stutzer et C. Reitmair (1).

(Traduit d'après une communication de la *Zeitschrift für Spiritus Industrie.*)

La méthode de J. Traube de déterminer au moyen du capillarimètre (2) les huiles empyreumatiques dans les spiritueux se base sur un phénomène physique.

La capillarité des liquides spiritueux ayant été mise à plusieurs reprises au service des recherches analytiques sans résultat notable, elle paraît néanmoins avoir appelé l'attention sur elle au point que l'explication des lois qui la régissent n'est plus qu'une question de temps.

Les observations ci-après ont pour but de faire connaître le développement et l'application du principe et d'appeler l'attention sur quelques sources d'erreurs. Gay-Lussac (3) avait constaté que l'alcool a dans un tube capillaire un niveau moins élevé que l'eau; il a construit un appareil pour les mesurages et il l'a modifié sous différents rapports.

La hauteur de la colonne de liquide dans le tube était mesurée au cathétomètre.

Musculus a construit ensuite son liquomètre pour la détermination de l'alcool; son emploi ne s'est pas généralisé en présence des avis défavorables émis par Salomon, Tudichum et Dupré (4). Le même sort était réservé au compte-gouttes de Duclaux, basé sur la différence de tension des surfaces (5).

Entre-temps ont continué les travaux pour trouver la loi de la cohésion moléculaire des liquides mélangés.

Mendelyeff (6) avait développé déjà une formule pour le coefficient de la capillarité comme constante qui se trouverait dans toute équation de la capillarité et qui dépendrait uniquement de la température et de la nature du liquide.

Musculus (7) a étudié la modification de la cohésion moléculaire de l'eau en présence de l'alcool, et il l'a déterminée par le mesurage de la hauteur de la pression à l'expulsion complète du liquide du tube capillaire.

Ses observations ont porté également sur d'autres liquides et il a posé le principe que « la cohésion moléculaire d'un corps est en proportion inverse de sa capillarité ». Il a divisé tous les corps examinés en substances ayant une capillarité active et en substances ayant une capillarité inactive et il a trouvé que l'acide acétique est actif, mais inactif après sa neutralisation.

Musculus a mis la capillarité des différents corps en rapport avec celle de l'eau, en prenant cette dernière comme le maximum. D'autres savants sont revenus sur la méthode Gay-Lussac et se sont servis d'un tube capillaire cylindrique dans lequel on a mesuré l'élévation capillaire au-dessus du niveau du liquide.

Cette élévation capillaire a été indiquée différemment pour le même liquide par différents savants, bien qu'ils étaient tous d'accord sur ce qu'elle était constante dans la réduction à une température uniforme (15° centigrades) et à un demi-diamètre uniforme du tube (1 millimètre). Il y a, par exemple, de grandes différences dans les indications

---

(1) Nous avons publié, dans notre numéro de novembre 1886, p. 1333, une méthode de M. J. Traube sur le même sujet. Dr Q.

(2) *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, 1882. — *Zeitschrift für Spiritus Industrie*, n° 36.

(3) Wüllner, *Lehrbuch d. Exp. Phys. Band* I, 1874, S. 276.

(4) Tudichum et Dupré, *Origine, nature and varieties of wine*, p. 158.

(5) *Annales de chimie et phys.*, 5e série, t. 3, 1874.

(6) *Comptes rendus*, t. 50, p. 50-52, et *Chem. Central Blatt*, 1860, p. 177.

(7) *Recueil de mém. de méd. et de pharm. milit.*, 3e série, t. 10, p. 465, 1863. — Schmidt's Jahrbücher, 1864, p. 145. — *Chem. Centr. Blatt*, 1884, p. 932.

pour l'élévation capillaire de l'eau, et elles doivent être dues à des influences encore insuffisamment étudiées jusqu'à présent.

Nous nous servons dans nos essais de l'appareil de Traube déjà décrit (1) avec lequel on travaille rapidement.

Le tube capillaire de l'appareil construit par Gerhardt, à Bonn, d'après les indications de J. Traube, avait des parois de 1.5 mill. de force et il était vissé sur une échelle en verre opaque graduée au demi-millimètre; une entaille circulaire à l'extrémité inférieure permettait de mettre le zéro exactement au niveau du liquide. Cette opération demandait beaucoup d'exercice et nous sommes d'avis que l'appareil est encore perfectible sous ce rapport par l'adaption d'une vis micrométrique pour abaisser le tube capillaire avec les points de zéro au niveau du liquide. Le demi-diamètre du tube capillaire a été déterminé au moyen d'un filet de mercure de 80-100 millimètres de longueur, qui a été mesuré à plusieurs endroits et puis a été pesé; la moyenne de quatre essais identiques a donné 0.1831 mill.

Dans les réductions sur un tube capillaire normal d'un demi-diamètre de 1 millimètre, nous nous sommes servis toujours de la formule abrégée $a^2 = rh$.

Dans cette formule, a^2 est la constante de la capillarité d'un liquide, h est l'élévation capillaire, r est le demi-diamètre du tube capillaire. Il résulte de cette équation que la constante de la capillarité est égale à l'élévation capillaire du liquide dans le tube capillaire avec le demi-diamètre de 1 millimètre.

L'élévation de l'eau à la température de 15° centigrades tant de l'eau même que de l'air ambiant était de 8.12^{mm}, ce qui donne par la réduction sur un tube capillaire de 1^{mm} une élévation de 14.87^{mm}.

A une augmentation de 1° centigrade de la température de l'eau correspondait un abaissement de niveau d'environ 0.2 ^{mm}; nous avons constaté que cet abaissement est plus faible pour les liquides d'une capillarité plus faible : pour l'alcool, de 30 pour 100 volumétriques, par exemple, il n'est que d'environ 0.1^{mm} pour un 1° centigrade. La température de l'air ambiant exerce ici une grande influence dont il n'a pas toujours été tenu compte; l'eau d'une température de plus de 15° centigrades a une élévation moins haute que celle de 15° centigrades.

Nous n'avons pas pu faire de nombreux essais précis, mais il est probable que l'abaissement correspondant à 1° centigrade est d'environ 0.25^{mm}, de sorte que la constante de la capillarité de l'eau à une température de 22° centigrades de l'air ambiant est de 14.37.

Nous croyons devoir admettre que le degré de la température de l'air peut être la cause de variations des résultats constatés dans les essais, mais nous avons négligé de tenir compte de la pression barométrique. Pour ce motif il sera bon de faire les déterminations capillarimétriques dans un local qui ne communique pas directement avec le laboratoire.

Les essais préliminaires que nous avons tentés nous ont déterminés à faire nos recherches de la façon suivante :

I. — La température du liquide à examiner a été approximativement celle de l'air ambiant, le plus souvent par un séjour prolongé dans le local où l'expérience devait avoir lieu.

II. — Pour chaque série de déterminations on a fait un essai parallèle avec de l'alcool pur des mêmes pour 100 volumétriques, à la température de l'air et du liquide afin de pouvoir tenir compte des différences d'élévation qui sont presque indépendantes de la température.

III. — Conformément à la prescription de Traube, le tube capillaire, après chaque détermination, a été rempli d'alcool absolu et puis exposé, à l'aide d'une pompe aspirante, à un courant d'air séché au-dessus de l'acide sulfurique, afin que le tube soit sec

(1) *Journal für Chemie*, N. F. 31, p. 177.

pour la détermination suivante et qu'il y ait adhérence complète du liquide. (Le tube était conservé constamment à l'abri de la poussière.)

IV. — Après l'introduction du tube dans le liquide et le règlement de l'échelle à zéro, on a aspiré le liquide, à l'extrémité supérieure, à la bouche, à environ 100 millimètres et on a noté l'élévation au moment où le liquide cessait de descendre.

V. — La dilution des produits distillés avait à 50° centigrades un poids spécifique de 0.9656 qui est celui de l'alcool de 30 pour 100 volumétriques, d'abord pour la raison qu'on a fait en même temps les déterminations dans l'appareil d'agitation de Rose avec de l'alcool de la même concentration.

Il est vrai que les différences d'élévation sont plus grandes pour un alcool d'une concentration plus faible et, pour cette raison, Traube a choisi pour ses déterminations (1) la concentration de 20 pour 100 volumétriques.

Le tableau I renseigne les différences d'élévation pour une teneur de 0 à 1 pour 100 d'alcool amylique avec un poids spécifique du liquide à examiner de 0.9656 à 15° centigrades (30 pour 100 volumétriques d'alcool); les chiffres sont réduits pour un tube capillaire de 1 millimètre. La conversion de ces chiffres pour un tube capillaire de tout demi-diamètre voulu est très facile, attendu qu'il suffit de les diviser par le demi-diamètre en cause. La précision est seulement approximative, mais elle suffit dans le présent cas. Par cette voie on peut déterminer avec la même facilité le demi-diamètre du tube capillaire employé, en déterminant simplement l'élévation de l'eau. La division de la constante de la capillarité de l'eau par l'élévation constatée donne le demi-diamètre du tube capillaire.

TABLEAU I.

Différences d'élévation de l'alcool de 30 p. 100 vol. pour une augmentation de la teneur en alcool amylique.

Teneur en alcool amylique en pour 100 volumétriques.	Différence d'élévation pour les demi-diamètres : $r = 0.1831$ mill.	$r = 1$ mill.	Une différence d'élévation de 0,1 mill. dans le tube normal ($r = 1$ mill.) correspond à pour 100 d'alcool amylique.
0.1	0.52	0.0952	0.105
0.2	1.03	0.189	0.106
0.3	1.51	0.277	0.108
0.4	1.96	0.359	0.111
0.5	2.38	0.436	0.115
0.6	2.78	0.509	0.118
0.7	3.17	0.580	0.121
0.8	3.55	0.650	0.123
0.9	3.92	0.718	0.125
1.0	4.29	0.786	0.127

A cause des substances volatiles qui peuvent se trouver dans l'eau-de-vie, nous avons examiné de plus près l'influence des huiles éthériques, leur effet capillaire étant le moins connu.

Comme l'eau a l'élévation la plus haute et que les substances volatiles en dissolution en abaissent l'élévation, et qu'au surplus la dépression augmente en général avec la teneur en carbone, il était à prévoir que la teneur en huiles éthériques exerçait l'influence la plus grande dans l'examen des eaux-de-vie. Les essais faits ont confirmé cette supposition et même la modification des huiles éthériques subie par la distillation avec une lessive avait peu d'influence sur l'élévation dans le tube capillaire. Il y a donc lieu de faire ici la remarque que la détermination des huiles empyreumatiques dans l'alcool au moyen du tube capillarimétrique donne, en cas de présence d'huiles éthériques, des

(1) *Beritche der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1886, p. 894.

résultats trop élevés, ce qui explique la différence en plus de la détermination au capillarimètre comparée à celle faite à l'appareil à agitation de Rose (1).

TABLEAU II.

Teneur en huiles empyreumatiques d'eaux-de-vie examinées. Pour cent volum. d'alcool amylique déterminés d'après les deux méthodes.

Désignation.	Appareil d'agitation p. 100 volum.	Capilarimètre p. 100 volum.	Observations.
1	0.0	0.03	
2	0.10	0.08	
3	0.20	0.16	
4	0.20	0.19	
5	0.14	0.16	
6	0.0	0.0	
7	0.05	0.21	Beaucoup d'huile éthérique. Produit distillé trouble à la dilution.
8	0.05	0.15	Idem.
9	0.06	0.06	
10	0.10	0.14	Un peu d'huile éthérique.
11	0.06	0.03	
12	0.06	0.06	
13	0.06	0.11	Un peu d'huile éthérique.
14	0.10	0.10	
15	0.40	0.38	
16	0.0	0.10	
17	0.0	0.0	
18	0.0	0.0	
19	0.0	0.0	
20	0.10	0.24	Présence d'huile éthérique.
21	0.10	0.12	Idem.
22	0.70	0.90	
23	0.10	0.20	
24	0.80	0.82	
25	0.0	0.08	
26	0.0	0.04	
27	0.0	0.04	
28	0.0	0.04	
29	0.0	0.0	
30	0.10	0.20	
31	0.14	0.24	
32	0.04	0.08	
33	0.16	0.16	
34	0.02	0.08	
35	0.12	0.10	

Remarque. — Dans toutes les déterminations, l'eau-de-vie a été distillée avec une lessive et le produit distillé a été dilué selon son poids spécifique.

Nous ne pouvons pas encore nous prononcer sur la question de savoir si l'emploi du capillarimètre de Traube, avec échelle empirique, ne rencontrera pas de difficultés pour la détermination des huiles empyreumatiques, la graduation de l'échelle étant faite pour une température de 15° centigrades, tant de l'air que du liquide.

En observant toutes les mesures de précaution, notamment en observant strictement la température et en séchant le tube capillaire avant chaque détermination, on obtient

(1) Les appareils sont en vente chez C. Gerhardt, à Bonn. (*La Rédaction.*)

avec la méthode capillarimétrique souvent des résultats conformes à ceux de la méthode d'agitation (dans le cas, par exemple, où il n'y a pas d'huiles éthériques); ce fait parle en faveur des deux méthodes qui sont basées sur des principes différents.

La méthode de Rose est préférable aussi longtemps qu'on ne sera point parvenu à contrecarrer l'influence, quelquefois constatée, qu'exercent certaines substances dans les eaux-de-vie. (*Revue universelle de la Distillerie.*)

SUR LA PHÉNAZINE ET SES DÉRIVÉS

On connaît depuis longtemps, sous le nom d'*Azophénylène*, une base $C^{12}H^8Az^2$ qui a été découverte par Rasenack (1) et étudiée par Claus (2).

On l'obtient en soumettant à la distillation sèche un mélange d'orthoazobenzoate de chaux et de potasse hydratée. Il passe une huile rouge qui, au bout de quelque temps, se prend en masse cristalline recouverte et sillonnée de longues aiguilles jaunes. A côté de l'azophénylène, il se produit aussi, dans cette réaction, une petite quantité d'un corps rouge foncé qui n'a pas encore été étudié.

Le méta- et le para-azobenzoate de chaux peuvent, de la même façon, fournir de l'azophénylène. Il en est de même de leurs sels de potasse. Mais les sels de cuivre ou d'argent ne donnent que de l'azobenzol.

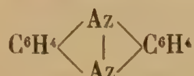
L'azophénylène a des propriétés caractéristiques: il cristallise en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 170°. peu solubles dans l'eau et les acides étendus, sublimables sans décomposition. Il se dissout en rouge foncé dans l'acide sulfurique concentré. Mais l'eau le précipite inaltéré de cette solution.

L'azophénylène peut donner avec l'hydrogène et avec le brome des produits d'addition. Sous l'action de l'acide sulfhydrique, en présence d'ammoniaque, il s'unit, en effet, à l'hydrogène naissant pour former l'*Hydrazophénylène* $C^{12}H^{10}Az^2$, corps qui cristallise en lamelles rhombiques. Cette substance est presque insoluble dans l'eau et la benzine, peu soluble dans l'alcool. A 200° elle se dédouble en hydrogène et azophénylène. Elle donne avec les acides des sels très instables.

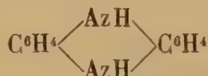
On a préparé, de l'azophénylène, un dérivé mononitré en chauffant la base pendant huit heures avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, et un dérivé dinitré en employant l'acide nitrique fumant seul.

En réduisant l'azophénylène mononitré par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient le dérivé correspondant, corps rouge carmin intense.

Claus et Rasenack ont assigné à l'azophénylène la formule de constitution

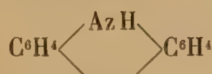


et à l'hydrazophénylène



Ils ne donnaient du reste aucune preuve pour justifier ces formules.

On voit que la formule de constitution de l'hydrazophénylène, si elle est exacte, est tout à fait analogue à celle du carbazol.



---

(1) Rasenack, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 5, p. 367.

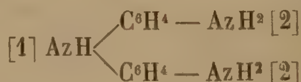
(2) Claus, *Liebig's Annalen*, t. 168, p. 1.

D'un autre côté, on sait que cette dernière base est un des produits de décomposition qu'on obtient en faisant passer de l'aniline dans un tube chauffé au rouge (1).

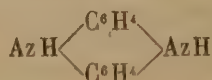
Il était donc tout naturel de rechercher dans ces mêmes produits de décomposition un corps ayant la constitution de l'azophénylène, ou plutôt de son dérivé dihydrogéné. Cette base résulterait de l'union de deux molécules d'aniline, avec élimination d'hydrogène, de la même facon que l'anthracène peut s'obtenir par voie pyrogénée au moyen du toluène.

Cette recherche a été entreprise par Bernthsen (2), mais sans succès. Au lieu du corps attendu, il a isolé une nouvelle base qui possède la composition de la benzidine, mais qui en diffère cependant par ses propriétés. Il l'a appelée isobenzidine.

Bernthsen a alors essayé (3) d'arriver synthétiquement au même résultat en partant de la diorthodiamidodiphénylamine



Il espérait, en enlevant de l'ammoniaque à ce corps, le transformer directement en

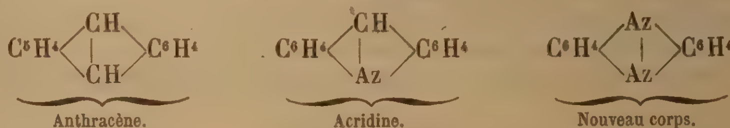


Ces essais ont également échoué.

L'orthodinitrodiphénylamine fut préparée par la méthode de Witt et Nietzki (par cristallisation du mélange des dinitrodiphénylamines isomères dans l'aniline bouillante et dans l'alcool). La réduction s'opérait facilement au moyen de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Mais à ce dérivé diamidé, il fut impossible d'enlever une molécule d'ammoniaque. C'est pourtant cette méthode qui a si bien réussi dernièrement à M. Ladenburg pour préparer synthétiquement la pipéridine et la pyrolidine en partant de la pentaméthylènediamine et de la tétraméthylènediamine (4).

Quelque temps après la publication du mémoire de Bernthsen, Merz annonçait les premiers résultats d'un travail sur les produits de condensation d'orthodiamines et d'orthodiphénols (5)

Dans une semblable réaction, par exemple, avec l'orthophénylènediamine et la pyrocatéchine, on devait évidemment s'attendre à obtenir le dihydrure d'un corps qui serait à l'acridine ce que l'acridine elle-même est à l'anthracène :



On se trouve donc ramené ainsi à une combinaison ayant la constitution attribuée par Claus à l'azophénylène. Merz lui a donné le nom de *Phénazine* (par abréviation de *diphénylènazine*).

On l'obtient assez facilement en chauffant de 200 à 220° pendant trente heures, en tubes, le mélange d'orthophénylènediamine et de pyrocatéchine (6).

Le produit de la réaction est chauffé avec de l'eau qui entraîne les parties non attaquées. Il reste une masse qu'on sublime, et on obtient ainsi de longues aiguilles

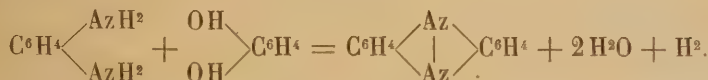
(1) Græbe, *Liebig's Annalen*, t. 167, p. 421.
(2) Bernthsen, *Berichte*, t. 19, p. 421.
(3) *Ibid.*
(4) Ladenburg, *Comptes rendus*, t. 103, p. 809.
(5) Merz, *Berichte*, t. 19, p. 725.
(6) Ris, *Berichte*, t. 19, p. 2206.

brillantes, jaune clair, qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu chaud, fondent à 171°.

En partant de 10 grammes d'o.-phénylène et de 10 grammes de pyrocatéchine (répartis en 2 tubes), on a obtenu 6 gr. 5 de produit pur.

L'étude de la substance montre bien qu'elle est identique avec l'azophénylène de Rasenack et Claus.

La réaction a dû se passer d'après l'équation



Il est donc probable qu'il se forme préalablement le dérivé dihydrogéné, correspondant à l'hydrazophénylène.

L'homologue supérieur de la phénazine, la méthylphénazine, s'obtient de la même façon (1).

On chauffe à 200-220° l'orthotoluylènediamine ($CH^3.AzH^2.AzH^2$.1.3.4.) avec la pyrocatéchine.

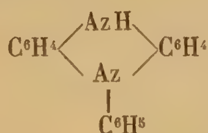
La méthylphénazine possède des propriétés basiques bien caractérisées. Elle se dissout avec une couleur jaune dans les acides étendus. Elle fond à 117°.

La réussite de ces essais de synthèses de la phénazine et de la méthylphénazine permet d'en prévoir d'autres tout aussi probables et offrant les mêmes chances de succès; par exemple, condensation de

O.-phénylènediamine et o.-dichlorobenzol,
— et o.-chlorophénol,
2 molécules d'o.-amidophénol ou d'anisol,
2 molécules d'o.-chloraniline.

On peut rattacher aujourd'hui à la phénazine toute une série de corps, dont la constitution était jusqu'ici restée incertaine. Tels sont les safranines et le rouge de toluylène de Witt. C'est ce qui résulte avec une certitude presque absolue des travaux d'Andresen (2) et de Bernthsen (3).

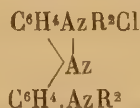
D'après eux, on doit considérer les safranines comme des dérivés diamidés d'une dihydrophénylphénazine



Pour le prouver, Andresen a recours aux considérations suivantes :

On sait que les safranines se produisent par oxydation d'une molécule d'une paradiamine et de deux molécules de monamines aromatiques.

La réaction a lieu en deux phases : la paradiamine s'unit d'abord à une seule molécule de monamine en donnant une matière colorante bleue ou verte, instable, répondant à la formule



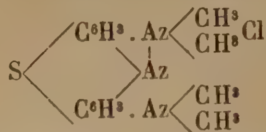
dans laquelle R représente, soit de l'hydrogène, soit un reste alcoolique. Ce sont là de véritables dérivés de la diphénylamine dont le vert de Bindschedler est le type ($R = CH^3$).

---

(1) Merz, *loc. cit.*
(2) Andresen, *Berichte*, t. 19, p. 2212.
(3) *Ibid.*, t. 19, p. 2607-2690.

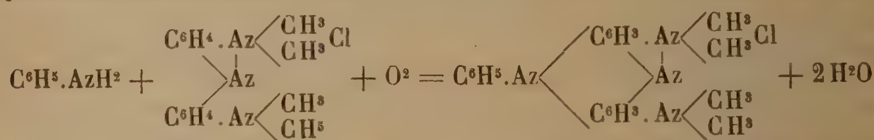
Dans la deuxième phase de l'opération, la seconde molécule de monamine vient se fixer sur cette matière colorante et donner la safranine.

Le mécanisme de cette formation des safranines est absolument le même que celui de la production du bleu méthylène. On peut en effet obtenir ce dernier



en oxydant le vert de Bindschedler en présence d'hydrogène sulfuré. Le soufre vient se fixer symétriquement sur les deux noyaux phényliques et en ortho par rapport à l'azote central.

Il est donc bien probable que dans la deuxième phase de la production de la tétraméthylsafranine, la seconde monamine se fixe, elle aussi, symétriquement sur les deux groupes benzéniques et que la réaction a lieu de la manière suivante :



Du reste, si on compare les propriétés du bleu méthylène et de la tétraméthylsafranine, on les trouve semblables.

1° Les deux corps donnent avec l'acide sulfurique concentré des solutions vertes. Si on étend ces solutions, elles reprennent l'aspect des solutions aqueuses.

2° Ils se conduisent de la même façon avec les alcalis, et, pour tous deux, la réaction montre avec quelle solidité le chlore leur est attaché.

3° Tous deux donnent sur laine des teintures fugaces à la lumière, et sur coton des couleurs très résistantes.

4° Ils présentent la même résistance à la sulfoconjugaison.

5° Leurs leucobases se comportent de la même façon vis-à-vis des agents oxydants; elles se transforment avec la plus grande facilité en matières colorantes ; ces dernières, en se réduisant, prennent deux atomes d'hydrogène.

En dehors de ces analogies, on peut encore invoquer les faits suivants en faveur de la nouvelle formule de la safranine

1° Dans des conditions d'oxydation convenables, en partant de 1 molécule de paraphénylènediamine, 1 molécule d'orthotoluidine et 1 molécule de paratoluidine, on obtient des rendements presque *quantitatifs* en safranine. La paratoluidine ne doit intervenir qu'après l'oxydation de la diamine avec l'orthotoluidine.

Les deux monamines peuvent se remplacer par de l'aniline, seulement les rendements sont un peu plus faibles.

2° En dehors de la diamine, 2 monamines sont nécessaires. Si on soumet à l'oxydation ordinaire (bichromate bouillant) le produit bleu d'oxydation de 1 molécule de diamine avec 1 molécule de monamine, sans ajouter une deuxième monamine, on obtient de petites quantités d'un corps à aspect de safranine. Sa formation est due à la décomposition partielle du corps bleu de façon que sa leucobase se produit. Le corps bleu exerce alors lui-même une action oxydante sur une autre molécule de bleu et une molécule de sa leucobase.

3° La deuxième monamine doit être primaire, ce qui prouve qu'elle se soude au produit d'oxydation bleu par son azote.

4° L'entrée de la deuxième molécule de monamine dans la molécule de bleu entraîne le départ de 4 atomes d'hydrogène.

5° Comme seconde monamine, on peut employer non seulement l'aniline, mais aussi l'orthotoluidine, la paratoluidine et les xylidines. Il est vrai que c'est la paratoluidine qui donne les meilleurs rendements; mais comme les substitutions dans le noyau de la deuxième manamine ne modifient pas le cours de la réaction, on doit en conclure qu'il ne se produit aucune liaison par ce noyau.

6° La paradiamine peut avoir un de ses groupes amides dialkylé; la première monamine peut également être dialkylée. Dans les deux cas, on obtient de bons rendements en safranines di- ou tétraalkylées.

7° La tétraméthylsafranine ne peut pas se diazoter.

8° Les deux diméthylsafranines contiennent un groupe AzH^2 diazotable.

Les combinaisons diazoïques obtenues peuvent se combiner avec une molécule d'un naphtol ou d'un sulfonaphtol en donnant des matières colorantes bleu verdâtre bien caractérisées.

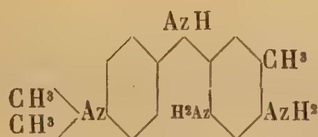
9° Contrairement aux assertions de Nietzki, la phénosafranine ne peut donner naissance à une combinaison bidiazoïque. Elle ne se diazote qu'une fois.

Tous ces faits prouvent bien l'exactitude de la nouvelle formule adoptée pour les safranines. Il resterait à démontrer aussi que les deux Az centraux se trouvent en ortho dans les deux noyaux benzéniques. Cela est rendu très probable par l'analogie avec le bleu méthylène et par les faits suivants :

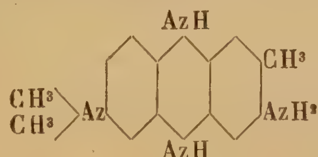
Par oxydation simultanée d'une paradiamine et d'une métadiamine, on obtient, comme Witt l'a montré, des produits bleus (bleu de toluylène) qui par une nouvelle oxydation, sans addition d'une troisième amine, donnent des corps de la classe des safranines.

Ces combinaisons bleues ne se forment nettement que si la métadiamine contient une place libre en para par rapport à un des deux groupes AzH^2.

Il faut donc admettre, par exemple, pour la leucobase du bleu de toluylène la constitution



Un groupe AzH^2 se trouve ainsi en ortho par rapport à l'azote central. Il en résulte que dans la safranine qui provient de l'oxydation de ce produit les Az centraux se trouvent en ortho. La constitution de la leucobase du rouge de Witt serait donc :

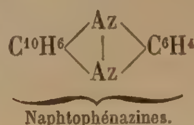


En définitive, il résulte de tout ce qui précède que les safranines proprement dites sont des dérivés diamidés d'une phénylphénazine et que les corps de la classe du rouge de Witt sont simplement des dérivés diamidés de la phénazine. Pour ces derniers, Bernthsen a pu fournir une preuve directe (1). Il a oxydé un mélange de paraphénylènediamine et de métacrésylènediamine et obtenu ainsi un bleu homologue du bleu de Witt. Ce bleu a été transformé en rouge et ce dernier soumis à l'action de l'acide nitreux, de façon à remplacer les deux AzH^2 par de l'hydrogène. Le corps obtenu était précisément la *méthylphénazine* décrite plus haut.

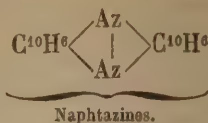
Si dans la formule de la phénazine on remplace un ou deux groupes C^6H^4 par un

(1) Bernthsen. *Berichte*, t. 19, p. 2604.

reste naphtylène $C^{10}H^6$, on obtient des radicaux homologues de la phénazine, qu'on peut appeler, par extension, naphtophénazines et naphtazines.



Naphtophénazines.

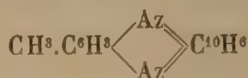


Naphtazines.

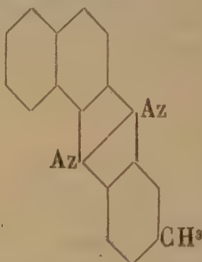
Quelques-uns de ces corps ont pu être préparés directement et on connaît plusieurs de leurs dérivés.

Naphtophénazines :

A l'occasion de son travail sur les quinoxalines, Hinsberg (1) fit agir l'o.crésylinediamine ordinaire sur la β-naphtoquinone, et il obtint un corps qu'il appela β-naphtylènetoluquinoxaline $C^{17}H^{12}Az^2$, et il lui donnait la constitution



Depuis ce travail, Witt (2) a fait observer qu'il était bien plus rationnel de considérer le corps comme une naphtophénazine, en raison de la grande ressemblance de propriétés qui existe entre cette substance ainsi que bien d'autres quinoxalines d'une part, et les dérivés acridiques et anthracéniques d'autre part. On doit donc adopter pour cette *Méthylnaphtophénazine* la formule de constitution



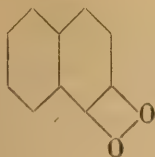
Pour la préparer, il suffit de mélanger les solutions acétiques des deux composants refroidies à 0°; au bout de quelques temps la base cristallise. On purifie le produit brut par cristallisations successives, d'abord dans l'acide acétique concentré, puis dans un mélange de chloroforme et d'alcool. Le corps pur se présente en cristaux jaunâtres, fusibles à 139-141°. Il distille sans se décomposer. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très soluble dans le chloroforme et la benzine.

La solution des sels dans les acides minéraux concentrés est rouge brun; si on étend une pareille solution avec un peu d'eau, la couleur passe au jaune; si on continue d'étendre, la base se précipite à l'état de liberté.

Le chlorure d'étain précipite de la solution chlorhydrique de la méthylnaphtophénazine des aiguilles colorées en noir brun d'un nouveau chlorhydrate moins soluble, qui se dissout dans l'eau bouillante avec une coloration rouge bleu. La base isolée de ce sel est peu stable; exposée longtemps à l'air, elle se transforme de nouveau en méthylnaphtophénazine.

(1) Hinsberg, *Berichte*, t. 18, p. 1229.
(2) Witt, *Berichte*, t. 19, p. 915 (note).

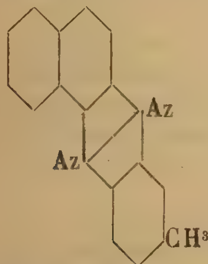
Witt a préparé un isomère de cette naphtophénazine (1). Il est du reste facile de voir que c'est le seul possible. En effet, théoriquement, on ne peut prévoir que deux orthonaphtoquinones isomères



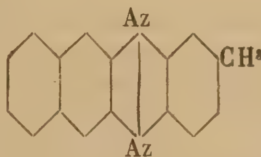
et

dont la première est seule connue : c'est la β-naphtoquinone.

Il en résulte qu'il ne peut exister que deux méthylnaphtophénazines.



et



La première est celle d'Hinsberg, la seconde est celle de Witt. La naphtoquinone correspondante étant inconnue, on ne pouvait songer à l'obtenir par la méthode ordinaire de préparation des quinoxalines. Witt y est arrivé en oxydant un mélange d'orthotoluylènediamine et de β-naphtol, en solution alcaline, par le ferricyanure de potassium. Il se forme un précipité foncé, un peu résineux, que l'on fait ensuite chauffer avec de l'acide chlorhydrique moyennement étendu. Il se produit un résidu rouge insoluble, tandis que la solution est colorée en jaune foncé. Par refroidissement de cette solution, on a des cristaux du chlorhydrate de la base. On traite par l'ammoniaque, puis on fait cristalliser dans de l'acide acétique additionné d'alcool.

On obtient ainsi des aiguilles jaunes fusibles à 179°, qui présentent toutes les propriétés d'une quinoxaline. L'analyse leur assigne bien la formule attendue $C^{17}H^{12}Az^{2}$.

La réaction qui a donné naissance au corps est la suivante :

$$C^{7}H^{10}Az^{2} + C^{10}H^{8}O + 2\,O = C^{17}H^{12}Az^{2} + 3\,H^{2}O.$$

Au lieu d'employer comme oxydant le ferricyanure de potassium, on peut aussi employer l'eau oxygénée, le chlorure de chaux, du bioxyde de manganèse ou du bioxyde de plomb.

Pour la facilité du langage, on peut appeler la naphtophénazine dont dérive la combinaison d'Hinsberg α-β-naphtophénazine et celle de Witt β-β-naphtophénazine.

On connaît plusieurs dérivés de la première. Ce sont les eurhodines de Witt.

Eurhodines (2). — Ce chimiste désigne sous ce nom un nouveau groupe de matières colorantes qu'on obtient en traitant par le chlorhydrate d'α-naphtylamine un dérivé orthoamidoazoïque quelconque (on sait que, dans les mêmes conditions, avec une combinaison paraamidoazoïque, on obtient une induline). Si on soumet à cette réaction un corps azoïque diamidé qui contienne un groupe AzH^{2} en para et l'autre en ortho, par exemple la chrysoïdine, il y a formation d'une eurhodine et on n'obtient pas d'induline. La réaction constitue donc un moyen sûr de déceler la place ortho d'un amide dans un amidoazoïque.

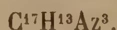
---

(1) Witt, *Berichte*, t. 19, p. 919.

(2) Witt, *Berichte*, t. 18, p. 1119, et t. 19, p. 441, 914, 2791.

Comme type des eurhodines, on peut citer celle qu'on obtient au moyen du chlorhydrate d'α-naphtylamine et de l'orthoamidoazotoluène fusible à 118°5 de Witt et Nolting (1).

On chauffe à 130° molécules égales des deux corps jusqu'à ce que la couleur amarante du chlorhydrate d'amidoazotoluène ait été remplacée par la couleur rouge écarlate de l'eurhodine. Le produit de la réaction est additionné d'une grande quantité de toluène; le chlorhydrate d'eurhodine se précipite à l'état cristallin; on filtre, on lave à l'éther, et on fait cristalliser dans l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. On isole la base du chlorhydrate au moyen de l'ammoniaque et on obtient des flocons jaunes qui se transforment à la chaleur en lamelles. Après cristallisation dans l'aniline bouillante, on a enfin des aiguilles d'un jaune pur auxquelles l'analyse assigne la formule



$$C^{17}H^{13}Az^{3}.$$

Les solutions alcooliques ou éthérées du nouveau corps offrent une fluorescence verte, extrêmement belle, qui rappelle celle des solutions éthérées de phosphine.

La base se dissout en rouge pur dans l'acide sulfurique concentré. Si on ajoute peu à peu de l'eau à cette solution, la coloration passe au noir, puis au vert, et finalement elle redevient rouge. On retrouve donc là le même phénomène que pour la solution sulfurique de safranine.

Une autre propriété caractéristique des eurhodines, c'est la facilité avec laquelle elles se subliment. Elles se subliment sans se décomposer en donnant des agrégats volumineux de cristaux d'une couleur jaune ou orangée qui rappelle celle de certains dérivés anthraquinoniques.

Le type des eurhodines $C^{17}H^{13}Az^{2}$ peut être considéré comme provenant de l'union de 1 molécule d'orthotoluylènediamine et de 1 molécule d'α-naphtylamine, avec perte de 6 atomes d'hydrogène.

$$\begin{array}{ll} C^{7}H^{10}Az^{2} & \text{toluylènediamine} \\ C^{10}H^{9}Az & \text{naphtylamine} \\ \hline C^{17}H^{19}Az^{3} & \\ -H^{6} & \\ \hline C^{17}H^{13}Az^{3} & \text{eurhodine.} \end{array}$$

Ainsi, la paratoluidine qui se produit en même temps que l'orthotoluylènediamine dans le dédoublement de l'orthoamidoazotoluène ne jouerait aucun rôle dans la formation de l'eurhodine. On peut, en effet, facilement isoler de la paratoluidine des eaux mères de la préparation de l'eurhodine.

Si on chauffe l'eurhodine avec de l'anhydride acétique, on obtient un dérivé acétylé. Ce fait montre bien qu'il doit exister un groupe amide intact dans la molécule de l'eurhodine. Cette prévision a, du reste, été justifiée par cet autre fait : la matière colorante peut se diazoter.

Action des acides sur l'eurhodine. — Si on chauffe à 180°, en tube scellé, l'eurhodine ou un de ses sels avec de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide sulfurique, elle se transforme en masse cristalline jaune. La liqueur aqueuse qui la surmonte contient d'abondantes quantités d'ammoniaque. Les cristaux jaunes constituent le sel d'une nouvelle base qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge carmin. L'eau précipite de cette solution des flocons jaunes du sulfate. Mais cette base est aussi un phénol, car elle se dissout dans la soude caustique. Cette solution est d'une couleur rouge orangé. L'acide acétique en précipite le corps à l'état de liberté sous forme de poudre rouge qui, chauffée longtemps, devient cristalline.

---

(1) Witt et Nölting, *Berichte*, t. 17, p. 77.

Witt appelle la nouvelle combinaison « eurhodol ». L'analyse établit qu'elle dérive de l'eurhodine par substitution d'un groupe OH au groupe amide. La formule est

$$C^{17}H^{12}Az^{2}O.$$

L'eurhodol est une véritable matière colorante; il teint la laine en orangé. — Il est insoluble dans tous les dissolvants ordinaires, à l'exception de l'aniline et du phénol.

Action des nitrites alcooliques sur l'eurhodine.—Witt a cherché, par l'action des nitrites alcooliques, à remplacer le groupe AzH^2 par de l'hydrogène et à obtenir ainsi la substance mère de la matière colorante. Pour cela, on dissout le chlorhydrate d'eurhodine dans l'alcool absolu et on chauffe au bain-marie avec du nitrite d'amyle. La solution se décolore; il y a dégagement d'azote.

On isole le corps produit en précipitant la solution alcoolique par l'eau; on décante la liqueur amylique. C'est elle qui contient le corps recherché. Pour se débarrasser de l'eurhodol qui s'est formé aussi, on agite avec une lessive de soude étendue et on lave à l'eau. On chasse l'alcool amylique par distillation à la vapeur d'eau et on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré le corps solide précipité. La solution filtrée est précipitée par une lessive de soude; enfin on fait cristalliser dans l'alcool étendu.

On obtient une poudre cristalline jaune clair, fusible à 156°, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration rouge carmin.

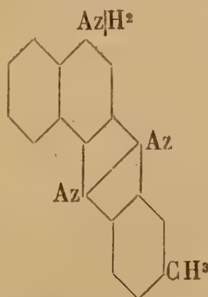
Contrairement aux prévisions, l'analyse montre que ce corps est l'éther amylique de l'eurhodol. On obtient un résultat semblable avec le nitrite d'éthyle.

Cette méthode ne permet donc pas d'arriver à la substance mère de l'eurhodine. Les résultats obtenus sont cependant suffisants pour qu'on puisse être fixé avec une certitude presque absolue sur sa constitution.

L'étude des propriétés de ces éthers de l'eurhodol montre en effet que ces corps ont une grande ressemblance avec l'α-β-méthylnaphtophénazine d'Hinsberg. Or, on sait précisément que les éthers du phénol, comme l'anisol, ont les mêmes propriétés que la benzine et, en général, les éthers de phénols ont les propriétés des carbures générateurs.

Il est donc bien permis d'admettre avec la plus grande vraisemblance que l'eurhodine est un dérivé amidé de l'α β-naphtophénazine. En outre, en raison de la facilité avec laquelle le groupe AzH^2 se remplace par un hydroxyle, il est probable que l'amide se trouve dans le noyau de la naphtaline.

D'après cela, la constitution de l'eurhodine-type serait :



Naphtasines. — On connaît depuis longtemps un corps de cette série; Witt (1) vient en effet de montrer que la naphtase de Laurent n'est autre chose qu'une naphtazine.

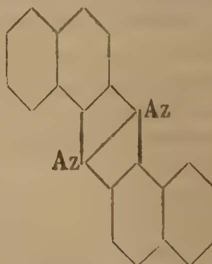
La naphtase a été obtenue par Laurent (2) par distillation d'α-nitronaphtaline sur de la chaux. Doerr (3) préparait le même corps en chauffant la nitronaphtaline avec 20 fois

(1) Witt, *Berichte*, t. 19, p. 2793.
(2) Laurent, *Annales de chimie et de physique*, t. 59, p. 384.
(3) Doerr, *Berichte*, t. 3, p. 291, et t. 10, p. 772.

son poids de poudre de zinc. Schichutzky (1) l'obtenait en chauffant l'α-naphtylamine avec de l'oxyde de plomb. Klobukowski (2) étudia aussi le corps et, comme l'avait fait Doerr, le considéra comme de l'azonaphtaline. Mais aucun de ces chimistes ne le soumit à la réduction pour confirmer le fait. Ce n'est que récemment que Nietzki et Goll (3) ont préparé la véritable α-azonaphtaline et montré qu'elle est différente de la naphtase de Laurent. La composition de cette dernière était donc remise en question. Elle se trouve aujourd'hui définitivement fixée, grâce à la synthèse qui peut en être faite par l'action de la β-naphtoquinone sur l'orthonaphtylènediamine (obtenue par réduction de la phénylazo-β-naphtylamine en solution acétique.

On dissout le chlorhydrate de la diamine (4 gr. 6) dans l'eau bouillante. Après refroidissement, on ajoute 5 grammes d'acétate de soude et 50 centimètres cubes d'acide acétique, et on plonge le tout dans un mélange réfrigérant. Alors on verse une solution refroidie de 3 gr. 2 de β-naphtoquinone dans 50 centimètres cubes d'acide acétique et on abandonne au repos pendant quelques heures. La naphtase se précipite; on filtre, on lave à l'alcool et on sublime. Pour achever la purification, on dissout dans de la naphtaline bouillante, puis on laisse refroidir et on enlève la naphtaline par l'alcool ou la benzine. La naphtase insoluble s'obtient ainsi sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à 275°.

Ce mode de préparation montre bien qu'on se trouve en présence d'une α-β-naphtasine.

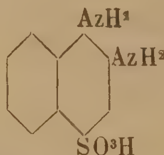


L'analyse confirme cette formule $C^{20}H^{12}Az^2$ et fait voir qu'il faut retrancher H^2 à la formule $C^{20}H^{14}Az^2$ admise jusqu'à ce jour.

La naphtase est insoluble dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, mais soluble dans le phénol et l'aniline; ces solutions présentent une fluorescence violette. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur violet rouge; si on étend cette solution, elle devient jaune orangé et, finalement, elle se décolore et la base se précipite.

On a pu aussi préparer un dérivé hydroxylé de la naphtase, c'est-à-dire l'eurhodol de l'α β-naphtazine (4).

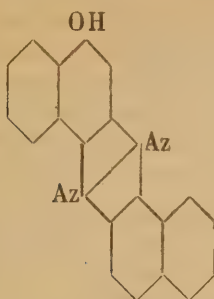
Si l'on soumet le rouge Congo à l'action des réducteurs, on obtient un acide orthonaphtylènediamine sulfoné (5).



Cette diamine se condense, à la manière ordinaire, avec la β-naphtoquinone et donne un acide α-β-naphtazine sulfoné qui, par fusion avec de la potasse, se transforme en dérivé hydroxylé correspondant.

---

(1) Schichutzky, *Berichte*, t. 7, p. 1454.
(2) Klobukowski, *Berichte*, t. 10, p. 570.
(3) Nietzki et Goll, *Berichte*, t. 18, p. 297.
(4) Witt, *Berichte*, t. 19, p. 2791.
(5) *Ibid.*, t. 19, p. 1719.



La phénanthrènequinone donne lieu à une réaction semblable.

On a vu par l'exposé précédent combien est riche en conséquences cette étude du nouveau groupement moléculaire que Merz a appelé phénazine. Il est bien probable que bien d'autres corps viendront se rattacher à ce radical. Il est en effet très vraisemblable que les indulines elles-mêmes trouveront place dans cette série et qu'on pourra les considérer comme des dérivés amidés de la phénazine, isomères des eurhodines.

COMMUNICATIONS SUR LE GERMANIUM

Par Clemens Winkler

Pour extraire le germanium, on fait fondre l'argyrodite avec un poids égal du mélange à parties égales de carbonate de soude et de fleur de soufre. La solution obtenue par lixiviation du produit de fusion avec de l'eau est mêlée avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour la neutralisation, après laquelle le soufre et les sulfures d'arsenic et d'antimoine sont précipités. Dans la liqueur filtrée, on précipite le sulfure de germanium par l'addition d'un excès d'acide et on le lave avec de l'acide étendu contenant du sulfure d'hydrogène. En chauffant le sulfure avec de l'acide nitrique concentré ou en extrayant l'acide sulfurique du sulfure de germanium lavé, on obtient l'oxyde, et il peut être réduit à une chaleur rouge dans un courant d'hydrogène. Pour réduire de grandes quantités, il est préférable de pétrir l'oxyde avec 10 à 15 pour 100 d'amidon avec de l'eau bouillante et de le porter avec précaution jusqu'au rouge dans un creuset couvert. Le germanium est, de cette manière, obtenu en une poudre gris foncé. Il fond en un régule très fluide sous une couche de borax nitreux. Son point de fusion est à peu près de 900°. Il a une grande tendance à cristalliser régulièrement. Il est très brillant, facile à pulvériser, et sa fracture est distinctement conchoïdale.

Le germanium a un bel éclat métallique, une couleur blanc grisâtre, et sa pesanteur spécifique est 5.469. Il n'est pas soluble dans l'acide hydrochlorique, mais il l'est aisément dans l'eau régale. L'acide nitrique le convertit en un oxyde blanc; chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme un sulfate blanc soluble. — La lessive de potasse n'a pas d'action. Avec les nitrates et les chlorates, il produit des mélanges capables de déflagration.

Le poids atomique a été déterminé en titrant le chlore contenu dans un tétrachlorure suivant la méthode de Volhard et trouvé 72.32; — la valeur obtenue par Lecoq de Boisbaudran par un procédé totalement différent est 72.28.

La densité de vapeur du tétrachlorure a été déterminée par L.-F. Nilson et O. Petterson, de Stockholm, de 7.43 à 301°,5 et de 7.44 à 739°.

G. Kobb, de Stockholm, a étudié le spectre d'étincelle. Il a trouvé particulièrement distinctes et capables de mesure une ligne dans l'orangé, une dans le jaune, quatre dans le violet et douze dans le vert et le bleu.

Les composés du germanium connus avec certitude sont deux oxydes, deux sulfures,

deux chlorures et un iodure. La plupart des composés du germanium sont caractérisés par leur solubilité et quelques-uns par leur volatilité. Dans la flamme d'un brûleur Bunsen, ils ne donnent ni couleur ni réaction spectrale. Leurs solutions sont lentement précipitées par divers métaux qui décomposent l'eau, spécialement le zinc, et il se dépose du germanium pur. La plupart des composés du germanium sont aisément décomposés, à des températures élevées, par des agents réducteurs.

Oxydes de germanium. — Le germanium compact conserve son éclat à l'air, mais il le perd et forme une couche épaisse d'oxyde à la chaleur rouge. Le germanium pulvérulent obtenu par réduction brûle comme l'amadou à une chaleur modérée. L'acide nitrique effectue aussi son oxydation. L'oxyde germanieux GeO s'obtient en décomposant le chlorure $GeCl^2$ par le moyen d'un alcali. Le premier produit est l'hydroxyde germanieux qui, chauffé doucement dans un courant d'acide carbonique, fournit l'oxyde gris noirâtre GeO. Il est insoluble dans l'acide sulfurique étendu, mais se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique. La solution présente une réaction caractéristique et un agent de réduction puissant. Elle convertit l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, etc., et blanchit instantanément le tournesol. On n'a pas encore acquis la certitude de la faculté de l'oxyde germanieux de former des oxysels.

L'oxyde germanique (acide germanieux?) GeO^2 se forme quand on brûle le corps simple duns l'oxygène, quand on l'oxyde par l'acide nitrique ou quand on calcine les sulfures. On l'obtient parfaitement pur en décomposant le chlorure par l'eau. L'oxyde germanique est une poudre blanche dense, de pesanteur spécifique 4.703, parfaitement stable à la chaleur rouge. — A 20°, une partie d'oxyde se dissout dans 247.1 parties d'eau et à 100° il se dissout 95.3 parties. Par évaporation, la solution donne des cristaux microscopiques. A une chaleur rouge modérée, cet oxyde est réduit en germanium par l'hydrogène ou le charbon. Il est à peine soluble dans les acides, quoique les oxysels paraissent exister. Son véritable caractère est celui d'un acide qui est confirmé par sa solubilité dans les alcalis.

Le sulfure germanieux se produit en chauffant le sulfure germanique longtemps et avec un excès de germanium dans un courant lent d'acide carbonique ou d'hydrogène. Tout autour de la partie chaude se forment des tables épaisses ou des cristaux en plumes gris par réflexion, rouges ou orangés par transmission. Quand ce sulfure est chauffé dans l'air, il se change en oxyde. Il est aisément soluble dans la lessive de potasse. De cette solution, l'acide chlorhydrique précipite le sulfure germanieux en poudre orangée qui se dissout en chlorure dans l'acide hydrochlorique concentré chaud. Le sulfure germanieux amorphe (et non sous la forme cristalline) se dissout dans le sulfure d'ammonium.

Le sulfure germanique GeS^2 s'obtient le plus facilement en précipitant la solution de l'oxyde par l'hydrogène sulfuré. Le précipité blanc volumineux est d'abord lavé à l'acide étendu, saturé de H^2S; l'acide est ensuite expulsé au moyen de l'alcool saturé d'hydrogène sulfuré et on complète le lavage ensuite avec de l'éther, puis on fait sécher le produit dans le vide. Le sulfure est modérément soluble dans l'eau. Lorsqu'il est sec, il éprouve une décomposition spontanée dans l'air humide. C'est un sulfo-acide et l'argyrodite est son sulfosel naturel. Les sulfures alcalins produisent avec lui des sulfosels solubles qui semblent précipiter des sulfogermaniates insolubles dans les solutions des métaux lourds.

Chlorures de germanium. — Le germanium compact brûle avec ignition lorsqu'on le chauffe dans le chlore et avec une flamme blanc bleuâtre en produisant des vapeurs de tétrachloride. Le germanium pulvérisé s'enflamme spontanément dans le chlore.

Le chlorure germanieux $GeCl^2$ s'obtient en faisant passer le gaz hydrochlorique sur du germanium pulvérisé. C'est un liquide limpide incolore fumant; sa vapeur donne au liège une couleur rouge intense. Le liquide bout à 72°, ce qui fait supposer qu'on n'a pas encore le dichlorure, mais probablement un composé $GeHCl^3$ analogue au silicium chloroforme. L'addition d'un peu d'eau sépare de ce composé un précipité blanc, dense,

probablement un oxychlorure. La solution hydrochlorique du chlorure germanieux est un agent puissant de blanchiment et de réduction.

Le chlorure germanique $GeCl^4$ se forme par le contact direct de ses éléments et est débarrassé du chlore en excès par contact avec le mercure. C'est un liquide incolore, de pesanteur spécifique 1.887 à 18°. Il bout à 86°, ne se solidifie pas à — 20°, fume dans l'air et est décomposé par l'eau.

L'iodure GeI^4 peut être produit par le contact direct de ses éléments. Il est d'une couleur orange, qui devient jaune après la pulvérisation; il fond à 144° et paraît bouillir entre 350° et 400°. Il est très hygroscopique et, au contact de l'eau, il se convertit graduellement en oxyde blanc.

Une réaction caractéristique du germanium n'a pas encore été découverte. Le meilleur moyen de le reconnaître, c'est la formation du sulfure blanc par l'addition de sulfure d'ammonium à une solution alcaline d'oxyde de germanium suivie d'une addition abondante d'acide hydrochlorique. Ce sulfure est la seule forme en laquelle on puisse convertir le germanium pour une détermination quantitative. Le germanium formant des sulfures solubles dans les sulfures alcalins, il prend place, au point de vue analytique, à côté de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.

SUR QUELQUES CORPS SIMPLES PROBABLEMENT NOUVEAUX

Par Al. Pringle.

Chemical News, 1er octobre 1886.

(Lu devant l'Association britannique à la réunion de Birmingham.)

Le sujet de mon Mémoire est une partie des résultats d'une étude chimique des constituants minéraux de mes propriétés territoriales. Ces propriétés sont situées sur la rivière Tweed, dans le comté de Selkirk. Elles sont montagneuses. Les roches sont considérées par les géologues, comme appartenant à la formation silurienne inférieure, ou, en d'autres termes, comme très anciennes; elles ont été rarement exemptes de secousses volcaniques. Les ravages principaux qu'elles ont subis ont été causés par les glaciers, les vents et la pluie.

J'intitule le Mémoire : « Sur quelques corps simples probablement nouveaux ». Je ne m'attendais en aucune façon à trouver quelques nouveaux éléments, j'espérais seulement, et faiblement, obtenir quelques-uns des plus rares, en petites quantités, telles qu'elles puissent suffire au plaisir d'un chimiste les trouvant sur ses propres terres.

J'ai commencé mon travail sur les veines de quartz cristallin, dans la vallée, parce qu'on pouvait s'attendre à trouver, dans leurs interstices, le produit filtré venant des rochers. Plusieurs d'entre elles étaient enveloppées d'oxyde ferrique et de sels basiques de fer. En étudiant ces substances, je trouvai quelques acides minéraux qui étaient nouveaux et étranges à mes yeux et me rendaient perplexe. Le labeur de grattage du quartz était considérable et le produit obtenu plus pauvre que je ne saurais le dire. J'essayai pourtant de remonter à la source d'où ils pouvaient provenir. Il était évident qu'ils devaient avoir dissous du fer et que les sels ferreux, ainsi constitués, avaient voyagé, au travers des rochers, en compagnie de carbonate de fer, que le mélange avait ensuite, à son émergence en plein air, précipité des sels basiques ferriques, d'acides inconnus, parmi d'autres substances. Je remontai en conséquence jusqu'au terrain élevé, en suivant les traces des précipités ferriques. Ces traces me conduisirent le long des bords d'un glacier jusqu'à leur extrémité, c'est-à-dire jusqu'à une haute cime aux pieds de laquelle les glaciers ont dû tomber, et là, elles cessèrent. Au-dessous de la surface existait un gravier qui avait été, bien évidemment, déposé par la chute des glaciers, car le plus grand nombre des pierres étaient rayées comme elles le sont dans une « moraine profonde ». Une petite chute d'eau avait creusé sept pieds bien

pleins de ce gravier, et lorsque je me plaçai dans le courant, pour voir dans sa profondeur, je reconnns qu'il était, au fond, semblable à un pavage d'asphalte. Ceci prouvait qu'il était la véritable source du fer et me donnait une riche provision de curiosités dont j'avais entrepris la recherche.

J'imagine que c'était l'ancien sol de ces très antiques montagnes et qu'il représentait, si je puis parler ainsi, la crème des rochers — que les glaciers avaient transportée, presque entièrement, de cette roche au vieux grès rouge, dans la mer, près de Melrose, où les fragments avaient été si éparpillés qu'ils devenaient difficiles à reconnaître pour les chimistes, d'autant plus qu'à l'étage où je le trouvais, les glaciers l'avaient recouvert de leurs propres *débris*, et protégé de la sorte contre leur propre action et contre celle des pluies subséquentes. Lorsque je parvenais à trouver cette lueur de sa transformation, la nature avait récemment formé la cascade, mais l'avait recouvert de nouveau et les teintes du fer avaient cessé de faire distinguer sa route. J'avais trouvé d'autres dépôts semblables sur les bords du glacier.

Le corps simple que je suis le mieux en état de décrire est celui qui m'a donné le plus de peine. Je crus convenable de m'attaquer d'abord à la difficulté principale, parce qu'à moins de séparer cet élément, je ne pouvais obtenir les autres en état de pureté. Comme j'avais besoin de lui donner un nom, même pour ma seule convenance en prenant mes notes, je l'appelai *Polymnestum* (Pm) parce que ses composés s'unissent avec ceux de plusieurs autres corps simples, tous ensemble, et que j'ai eu de la difficulté pour les obtenir unis à l'un d'eux en particulier, soit par précipitation, soit en dissolution.

Ce corps simple est un métal d'une couleur assez sombre, je n'ai pas encore réussi à le fondre d'une manière assez satisfaisante pour essayer de le décrire. Son équivalent est d'à peu près 74, mais, avant d'exprimer une opinion décisive à cet égard, je désire faire de nouvelles expériences, parce que mes résultats ont varié jusqu'à présent de quelques décimales.

Il donna quatre oxydes. — Dans le premier, un équivalent de métal est uni avec un d'oxygène, dans le second avec deux, et dans le troisième avec trois. Quant au quatrième, j'ai encore à présent un peu de doute, mais je le décrirai à son tour aussi complètement que je pourrai.

Le monoxyde est vert brillant et son hydrate est blanc. Ses sels sont les uns verts, les autres blancs. Il est soluble dans les dissolutions de tous les alcalis et des carbonates alcalins. Avec les alcalis fixes, ces solutions sont vertes. Le monosulfide n'en est précipité qu'après un long espace de temps; alors il se dépose, comme le sulfide ferreux, avec une couleur vert sombre. Lorsqu'on le fait sécher, même dans l'hydrogène sulfuré, il devient presque blanc, mais reprend la couleur sombre en redevenant humide. Il se dissout dans les acides faibles comme l'acide acétique. Le sulfate de monoxyde, qui est blanc, est insoluble dans l'eau, dans un excès d'acide sulfurique et dans tous les autres acides. Il se dissout cependant dans l'acide sulfurique concentré et est précipité de nouveau par la dilution. Il se dissout aussi lorsqu'on le fait bouillir avec le carbonate de soude et est naturellement reprécipité par un acide quelconque. Par conséquent, le métal peut être très bien séparé en sulfate de monoxyde. L'oxalate forme, avec les alcalis, des oxalates doubles qui sont à peine solubles. Les sels de monoxyde donnent des précipités blancs avec l'iodure de potassium, avec les borates et les phosphates. L'on ajoute de l'acide tartrique, puis un alcali, le tartrate se précipite sans faire bouillir. Il est blanc et cristallin, mais lorsqu'on l'expose longtemps à l'air, il effloresce et devient vert. Lorsqu'on le chauffe avec le nitrate d'ammoniaque, la masse se boursoufle et produit le bioxyde; ensuite elle prend feu et laisse du trioxyde. Le monochlorure, lorsqu'il a été desséché, n'est pas aisément soluble dans l'eau. Il est blanc et ne donne pas de réaction avec le ferrocyanure ni avec le ferricyanure de potassium. Si l'on chauffe le dichlorure dans l'hydrogène, il se réduit seulement à ce monochlorure et, comme tel, se volatilise à une chaleur très modérée. Les dissolutions des sels correspondant au monoxyde sont trés disposées à passer aux sels correspondants de dioxyde, après un

laps de temps; mais elles peuvent être ramenées à leur condition première par un traitement avec l'acide tartrique.

Le dioxyde ressemble, en apparence, à l'oxyde ferrique. La plupart de ses sels sont solubles et jaunes. J'ai reconnu l'existence d'un sulfate basique insoluble qui est jaune et d'un acétate basique qui est couleur de faon. Mais le meilleur précipitant que je connaisse est le sulfite d'ammonium. Le disulfure est brun foncé, insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide chlorhydrique lorsqu'il est récemment précipité. Le dichlorure est blanc lorsqu'il est sec, mais jaune en dissolution — et déliquescent. Il n'est soluble ni dans l'alcool ni dans l'éther. Il donne avec le ferrocyanure de potassium un précipité blanc et un jaune avec le ferricyanure. Les sels de dioxyde forment des sels doubles avec ceux d'ammoniaque; ces sels doubles ne sont pas précipités par l'ammoniaque, mais les alcalis fixes en précipitent le dioxyde.

Le trioxyde est blanc. Il n'est ni fondu ni volatilisé à la chaleur blanche. Il se dissout très faiblement dans l'eau pure, un peu plus dans l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique étendu et mieux encore dans l'acide sulfurique concentré chaud. Lorsqu'on traite sa solution dans l'eau ou dans un acide étendu, par l'hydrogène sulfuré, il se dépose un sulfide d'un jaune pâle, soluble dans les sulfides alcalins et dont l'oxydation par l'acide nitrique chaud est facile. C'est, paraît-il, un sesquisulfure. Le trioxyde joue le rôle d'un acide; on ne peut pas aisément l'unir même avec la potasse caustique par la voie humide, quoiqu'il agisse facilement quand cet alcali est fondu. Il forme des sels doubles avec les alcalis et beaucoup d'oxydes métalliques. La plupart de ses sels sont solubles : ils ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique ou un autre acide, n'importe à quelle température : ils donnent des précipités en présence des acides forts avec les sels de baryte, strontiane, oxyde mercureux, oxyde de plomb et en présence de l'acide acétique avec les sels de chaux. Le précipité de baryum est le plus complet en toutes circonstances : il n'est pas du tout décomposé par une ébullition de deux heures avec les carbonates alcalins, mais il l'est par la fusion avec ces sels. En résumé, les sels de trioxyde sont grandement semblables aux sulfates et sont même plus stables : ils forment des sels doubles en un beaucoup plus grand nombre de circonstances. Lorsqu'on chauffe le trioxyde avec le chlorate de potasse ou le nitrate d'ammoniaque, on l'oxyde à un plus haut degré et il devient rose.

Je ne suis pas disposé à croire, sans la preuve par des exemples multipliés, qu'il se produise, en pareil cas, un pentoxyde, mais les expériences qui suivent paraissent montrer qu'il en est ainsi. J'ai chauffé 100 grains de sulfate de monoxyde avec du nitrate d'ammoniaque jusqu'à ce que le poids fût constant; il s'est trouvé alors de 89.6 grains. Ce nombre correspond à 5 équivalents d'oxygène pour 1 de métal, admis à 74.01. A peine on découvre une trace de soufre restant, au moyen de la fusion avec le sodium et l'essai par le nitroprussiate de sodium. Le réactif de Nessler a montré qu'il ne restait pas d'ammoniaque, et le sulfate de brucine a prouvé l'absence d'acide nitrique.

L'épreuve qualitative dont j'ai fait usage pour découvrir ce métal a été la suivante : J'ai dit que lorsque le métal est présent, il doit être en sel de trioxyde. Ceci peut être obtenu par fusion du minéral, avec un alcali caustique, et dissolution dans l'acide chlorhydrique, puis chauffage pendant un peu de temps avec l'acide nitrique. Je le précipite ensuite, de sa dissolution concentrée, par le chlorure de baryum et je chauffe le précipité avec à peu près moitié de son poids de sodium. Ce moyen donne sûrement un peu de monoxyde vert qui est très caractéristique. J'ai ensuite fait usage, ordinairement, comme réactif, du nitroprussiate de sodium pour savoir si le baryum précipité l'était partiellement en sulfate. L'avantage de l'emploi du sodium, qui peut être en un seul morceau, est de ne pas réduire également tout le précipité. En quelque proportion que le trioxyde puisse exister, celui qui est au contact du sodium est réduit en métal, et celui qui en reste plus éloigné en monoxyde. Une épreuve additionnelle est de réduire tout en métal, qui doit être insoluble dans les acides hydrofluorique, hydrochlorique et nitro-hydrochlorique; tandis que lorsqu'une partie du précipité est du sulfate, un peu de mono-

sulfure se forme et est soluble dans les acides. Une troisième épreuve est de chauffer le précipité avec du chlorate de potasse et de voir si le produit est rose.

J'ai annoncé qu'il existe, je crois, d'autres corps simples nouveaux dans le minéral en question ; mais je les mentionnerai seulement de la manière la plus brève possible.

L'un d'eux ressemble grandement au fer, et est faiblement attiré par l'aimant; il forme un monoxyde, un sesquioxyde et un trioxyde. Ce trioxyde est excessivement analogue au trioxyde du métal précédemment décrit. Mais la circonstance la plus remarquable, c'est que le sesquichlorure fournit une espèce de bleu de Prusse. Avec les sulfocyanures il ne donne aucune coloration et avec la teinture de noix de galle un précipité brun, léger ; il peut d'ailleurs être distingué très aisément du chlorure de fer par d'autres moyens. Les sels doubles, qu'il forme avec les chlorures alcalins, sont, toutefois, très ressemblants à ceux du fer. Ce bleu de Prusse est plus beau, mais moins insoluble, que le ferrocyanure ferrique.

Un autre métal, dont l'équivalent est 95.4 est aussi noir que le charbon et son oxyde inférieur est presque aussi fortement coloré lorsqu'il est sec, et dense, autrement il est brun. Je l'appelle en conséquence Erebodium (Eb). Ce que je connais le mieux, c'est son dioxyde qui ressemble à l'oxyde de bismuth par sa tendance à produire des sels basiques insolubles, pas précisément toutefois de la même manière, et il n'en existe pas d'oxysels que je sache. Il paraît encore exister un oxyde plus élevé, de couleur rose, comme le plus oxydé du Polymnestum et qui s'obtient de la même manière. Les oxalates de cet oxyde et ceux du métal précédent sont presque complètement insolubles dans l'acide oxalique.

Il y a un métal que je nomme Padinium (nom local). J'ai trouvé ordinairement son équivalent de 43.6, mais je l'ai obtenu aussi réduit à 43.547. Je n'ai pas essayé de le fondre, mais sa poussière est gris pâle. Le monoxyde est rouge, produit des sels blancs ; le dioxyde est couleur de crème et donne des sels jaunes. L'un des précipités, non ordinaires, qu'il donne est le sulfocyanure.

Un autre métal, dont je ne puis encore citer l'équivalent avec un peu de certitude, ressemble au plomb par sa couleur et sa mollesse ; on peut aisément le fondre et le volatiliser. Il donne des sels jaunes et des verts; sous plusieurs rapports il ressemble au nickel et au cobalt.

Enfin, il existe un corps simple non métallique ou demi-métallique dont l'équivalent est 45.2. Je le regarde comme le plus intéressant du groupe et je pourrais le décrire avec de grands détails. Sa couleur est rouge, et lorsqu'il a son éclat métallique, il ressemble tellement à un ciel de soleil couchant que j'ai pensé pouvoir l'appeler Hespérine ou peut-être *Hesperisium* (He). Il y a un monoxyde, un sesquioxyde et un dioxyde. Les deux derniers forment des acides qui précipitent le baryum de ses solutions acides. En fait, ce corps simple ressemble beaucoup au sélénium. Il forme des composés gazeux avec l'hydrogène et avec le fluor et se combine avec tous les autres corps simples à une température ou à une autre excepté peut-être avec le nitrogène.

SUR LA SYNTHÈSE DES CORPS AROMATIQUES RÉALISÉE A L'AIDE DU CHLORURE D'ALUMINIUM

De toutes les méthodes de synthèse organique annoncées dans ces dernières années, aucune n'a été aussi générale et aussi féconde en résultats que celle basée sur la réaction du chlorure d'aluminium anhydre et découverte par MM. Friedel et Krafts.

Ayant été conduits à étudier l'action de l'aluminium divisé sur divers chlorures organiques, ces savants distingués ont reconnu que chaque fois qu'un mélange d'aluminium et de chlorure organique était additionné d'une petite quantité d'iode ou était chauffé, il se produisait un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

En opérant sur du chlorure d'amyle, ils ont trouvé qu'en outre du dégagement d'acide

chlorhydrique, la réaction donnait encore lieu à la formation de différents hydrocarbures et du chlorure d'aluminium, et que cette réaction était d'autant plus active que celui-ci se formait en quantité plus considérable.

Cette dernière observation leur suggéra l'idée de rechercher si la réaction principale n'était pas due au chlorure d'aluminium, au lieu d'être déterminée par le métal, comme ils l'avaient supposé d'abord. L'expérience ne tarda pas à justifier pleinement cette manière de voir.

Le fait étant acquis que le chlorure d'aluminium décompose les chlorures organiques avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation, par polymérisation, d'hydrocarbures d'un ordre plus élevé, MM. Friedel et Krafts cherchèrent à réaliser une réaction d'une nature moins complexe et d'une application plus facile. En partant des réactions effectuées par M. Zincke à l'aide de la poudre de zinc, ils arrivèrent à la conclusion qu'en mêlant le chlorure organique avec un hydrocarbure et en faisant réagir sur le mélange le chlorure d'aluminium, le premier fournissant le chlore et le deuxième l'hydrogène nécessaire à la formation de l'acide chlorhydrique, on pourrait obtenir un nouveau corps résultant de la combinaison des deux résidus.

Le principe de cette réaction étant posé, sa réalisation ne se fit pas attendre et un grand nombre de synthèses éminemment importantes furent opérées, soit par M. Friedel et ses élèves, soit par des chimistes allemands.

Estimant que la découverte si fructueuse de MM. Friedel et Krafts constitue l'une des meilleures pages de l'histoire de la chimie moderne, nous nous proposons de passer en revue les synthèses les plus importantes réalisées à l'aide de leur méthode. Nous nous guiderons, dans l'exécution de cette tâche, par le mémoire de MM. Friedel et Krafts publié dans les *Annales de physique et de chimie* (avril 1884, p. 449-532) et par le remarquable travail que M. Anschütz publiait dernièrement dans *Liebig's Annalen der Chemie* (235, 1, 2 et 3).

Mais avant d'aborder la description de ces synthèses, disons quelques mots sur le mécanisme de la réaction que nous devons à MM. Friedel et Krafts.

Dans toutes les réactions réalisées par ces savants à l'aide du chlorure d'aluminium, celui-ci restait presque entièrement inaltéré et se retrouvait à peu près dans la même quantité dans laquelle il avait été employé. D'autre part, chauffé avec de la benzine seule, il ne produisait qu'un faible dégagement d'acide chlorhydrique. En cherchant à approfondir les résultats de leurs expériences, MM. Friedel et Krafts arrivèrent à l'interprétation suivante de la réaction qui a lieu entre un chlorure organique et un hydrocarbure, en présence du chlorure d'aluminium.

Ils supposent que le chlorure d'aluminium forme tout d'abord avec l'hydrocarbure un composé organo-métallique, cette formation étant accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique. Pour la benzine, par exemple, nous aurions :

$$Al^2Cl^6 + C^6H^6 = H\,Cl + C^6H^5 . Al^2Cl^5.$$

Le composé organo-métallique agit, en deuxième lieu, sur le chlorure organique pour former, avec les produits de dislocation de celui-ci, un nouvel hydrocarbure et régénérer le chlorure d'aluminium. Si c'est, par exemple, le chlorure de méthyle qui était mis avec la benzine en présence du chlorure d'aluminium, la deuxième phase de la réaction serait :

$$C^6H^5 . Al^2Cl^5 + C\,H^3Cl = C^6H^5 . C\,H^3 + Al^2Cl^6.$$

Toutes les synthèses dont on va lire plus loin la description confirment pleinement cette interprétation, cette réserve faite que les équations ci-dessus représentent la marche de la réaction principale sans tenir compte des réactions secondaires.

Ajoutons encore que l'iodure d'aluminium et le bromure d'aluminium jouent dans la synthèse organique le même rôle que le chlorure, bien que ce soit toujours entre corps chlorés que la réaction s'accomplit le plus facilement. D'autre part, le chlorure ferrique et le chlorure de zinc exercent une action analogue, mais beaucoup moins énergique.

Aussi est-ce l'action synthétique du chlorure d'aluminium qui a le plus d'importance et qui est surtout étudiée.

I.

Chlorure d'amyle et benzine.

En faisant réagir du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure d'amyle et de benzine, il se produit à froid une réaction accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique et ayant pour résultat la formation de différents hydrocarbures, parmi lesquels se trouve l'*amylbenzine*. La réaction qui donne lieu à la formation de ce dernier produit peut être exprimée par l'équation :

$$C^6H^6 + C^5H^{11}Cl = HCl + C^6H.C^5H^{11}.$$

Iodure d'éthyle et benzine.

Un mélange d'iodure d'éthyle et de benzine étant traité avec du chlorure d'aluminium, un dégagement de vapeurs renfermant l'acide iodhydrique a lieu et il se forme, entre autres hydrocarbures, l'*éthylbenzine*.

Chlorure de méthyle et benzine.

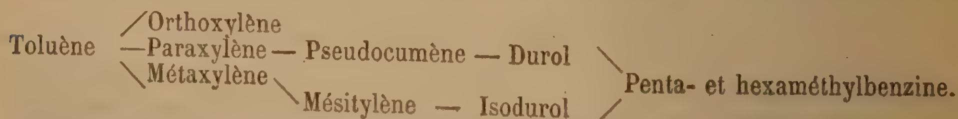
Le chlorure de méthyle agit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation du toluène bouillant vers 111° et des produits bouillant plus haut. Pour s'assurer que c'était effectivement le toluène qui avait été obtenu, on l'a fait bouillir et soumis à l'action du chlore et on a obtenu le chlorure de benzyle. Maintenu à l'ébullition avec une solution d'azotate de plomb, ce dernier a fourni l'hydrure de benzoyle.

La transformation de la benzine en toluène s'effectue suivant l'équation empirique :

$$C^6H^6 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5.CH^3.$$

En partant du toluène et en poussant la méthylation de la benzine assez loin, on obtient des produits diméthylés, triméthylés et tétraméthylés de la benzine. En examinant ces produits obtenus par MM. Friedel et Krafts, MM. Ador et Rilliet ont trouvé que les portions bouillant de 134° à 141° (xylène) sont formées essentiellement d'*isoxylène* (métaxylène) et renferment un peu de paraxylène et une quantité encore moindre d'orthoxylène. Les portions bouillant de 158° à 167° (triméthylbenzine) contiennent 15 à 20 pour 100 de *mésitylène* et, pour le reste, du *pseudocumène*. Les tétraméthylbenzines sont formées de *durol* et de β-*tétraméthylbenzine*.

Le tableau suivant représente les dérivations successives qui se produisent dans ce cas :



En oxydant pendant un temps prolongé la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine à l'aide du permanganate de potassium, MM. Friedel et Krafts ont obtenu les acides respectifs : l'acide benzinopentacarbonique et l'acide benzinohexacarbonique (mellique). C'est ainsi que, par la synthèse du premier, fut complétée la série des acides benzinocarboniques qui commence par l'acide benzoïque et finit par l'acide mellique :

C^6H^6	Benzine.
$C^6H^5CO^2H$	Acide benzoïque.
$C^6H^4(CO^2H)^2$	Acides phtalique, isophtalique, téréphtalique.
$C^6H^3(CO^2H)^3$	Acide trimésique, trimellique, hémimellique.
$C^6H^2(CO^2H)^4$	Acides pyromellique, prehnitique, mellophanique.
$C^6H(CO^2H)^5$	Acide benzinopentacarbonique.
$C^6(CO^2H)^6$	Acide mellique.

Chlorure de benzyle et benzine.

En partant du fait découvert par M. Zincke que le chlorure de benzyle réagit sur la benzine en présence de la poudre de zinc en formant du diphénylméthane et de l'acide chlorhydrique, MM. Friedel et Krafts sont arrivés à la conclusion que c'était le *chlorure de zinc* formé aux dépens du chlorure de benzyle qui était actif dans cette réaction. Et, en effet, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur la benzine en présence du chlorure de zinc, ils obtenaient une réaction beaucoup plus nette et rapide que dans le cas de présence de la poudre de zinc.

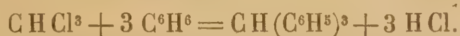
En présence du chlorure d'aluminium, le chlorure de benzyle réagit très vivement sur la benzine en donnant lieu à la formation de différents hydrocarbures, parmi lesquels se trouve le diphénylméthane bouillant vers 260°.

Chlorure de benzyle et toluène.

Le chlorure de benzyle réagit sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, tout à fait comme sur la benzine. On obtient des benzyltoluènes qui, étant distillés à travers un tube chauffé au rouge sombre, fournissent de l'anthracène.

Chloroforme et benzine.

En présence du chlorure d'aluminium, le chloroforme réagit sur la benzine de façon que chacun des atomes du chlore soit remplacé par une fois le groupe phényle de la benzine, le produit de la réaction étant le triphénylméthane.



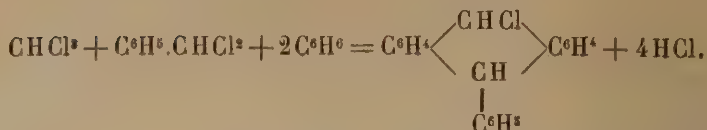
$$CHCl^3 + 3\,C^6H^6 = CH(C^6H^5)^3 + 3\,HCl.$$

Le triphénylméthane est toujours accompagné d'une certaine quantité de diphénylméthane. MM. E. et O. Fischer attribuent la formation de ce dernier à l'action réductrice qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures aromatiques. Sans contester cette manière de voir, MM. Friedel et Krafts admettent encore une autre cause de la production du diphénylméthane, c'est l'action décomposante que le chlorure d'aluminium exerce sur le triphénylméthane comme sur tant d'autres hydrocardures. Ils citent à l'appui quelques expériences où le triphénylméthane était décomposé par le chlorure d'aluminium en diphénylméthane ou en d'autres produits.

Le fait que la totalité du chlore contenu dans le chloroforme ne peut pas être chassée, à l'état d'acide chlorhydrique, même après une longue ébullition des produits obtenus par l'action du chloroforme sur la benzine, suggère à MM. Friedel et Krafts l'idée qu'un produit intermédiaire $(C^6H^5)^2CClH$ se forme dans la réaction qui fournit le triphénylméthane. Ce produit persiste jusqu'à un certain point dans le produit brut et se décompose à la distillation vers 200°, en même temps qu'une certaine quantité de triphénylméthane.

Dans les produits accessoires de l'action du chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on a pu isoler l'*anthracène* et le *phénylanthracène*. MM. Friedel et Krafts expliquent la synthèse de ces corps comme il suit : 2 molécules de chloroforme et 2 molécules de benzine donneraient un hydrure d'anthracène bichloré. Ce dernier, en perdant HCl, formerait un anthracène chloré, lequel serait lui-même réduit en anthracène. Quant au phénylanthracène, sa formation est probablement précédée de celle du bichlorure de benzylidène résultant de l'action de 1 molécule de chloroforme sur 1 molécule de benzine. Ce bichlorure, en réagissant simultanément avec 1 molécule de chloroforme sur 2 molécules de benzine donnerait un hydrure chloré de phénylanthracène, et, par la perte de HCl, le phénylanthracène.

$$CHCl^3 + C^6H^6 = CH.Cl^2.C^6H^5 + HCl$$



Tétrachlorure de carbone.

Le chloroforme fournissant, avec la benzine, le triphénylméthane, le tétrachlorure de carbone devrait donner de même le tétraphénylméthane. En faisant réagir le tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, MM. Friedel et Krafts ont obtenu un corps dont les propriétés tenaient à la fois du triphénylméthane et du tétraphénylméthane. Du reste, la manière dont on conduit la réaction décide du produit que l'on en obtient. Si on distille le liquide résultant de l'action du tétrachlorure de carbone sur la benzine, on obtient une quantité notable de triphénylméthane. Si on l'abandonne à lui-même, il laisse déposer des cristaux de *triphénylcarbinol*. La formation de ce dernier est facile à expliquer : trois atomes de chlore du tétrachlorure de carbone se remplacent facilement par des groupes phényle; le quatrième résiste et le principal produit de la réaction est par conséquent l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3CCl$. Au contact de l'eau, celui-ci se transforme en triphénylcarbinol. Ce mode de formation de l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol n'est pas une simple hypothèse, MM. Friedel et Krafts ayant réussi à isoler ce corps dans les produits de la réaction du tétrachlorure de carbone sur la benzine. Par l'action de l'alcool éthylique sur ces produits, ils ont obtenu le *triphénylcarbinolate d'éthyle* qui s'est formé suivant l'équation :

$$(C^6H^5)^3CCl + C^2H^5OH = (C^6H^5)^3COC^2H^5 + HCl.$$

En faisant réagir l'alcool méthylique sur les mêmes produits, ils ont obtenu le *triphénylcarbinolate de méthyle* formé suivant l'équation :

$$(C^6H^5)^3CCl + CH^3OH = (C^6H^5)^3COCH^3 + HCl.$$

La réaction du tétrachlorure du carbone sur la benzine ne va pas d'un coup jusqu'au remplacement de 3 atomes de chlore et donne lieu à la formation de produits intermédiaires. C'est ainsi que la production du diphénylméthane dichloré $(C^6H^5)^2Cl^2$ peut être facilement constatée. En modifiant les détails de la réaction, MM. Friedel et Krafts ont obtenu, en même temps que le triphénylcarbinol, une certaine quantité de *benzophénone*.

En combinant les résultats obtenus, ces savants sont arrivés à la conclusion que l'action du tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium consiste dans le remplacement successif des atomes de chlore par des groupes phényle. Seulement, le quatrième atome de chlore résiste d'une manière très énergique et n'a pas été jusqu'ici remplacé par le groupe phényle.

Chlorure d'acides.

Les chlorures d'acides réagissent sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium en fournissant des acétones.

Chlorure d'acétyle.

En présence du chlorure d'aluminium, le chlorure d'acétyle réagit facilement à chaud sur la benzine et donne du méthylbenzoyle. La réaction peut être exprimée par l'équation :

$$CH^3COCl + C^6H^6 = C^6H^5-COCH^3 + HCl.$$

Chlorure d'acétyle chloré.

En réagissant sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, le chlorure d'acétyle chloré donne lieu à la formation du méthylbenzoyle chloré.

Chlorure de benzoyle et benzine.

En faisant réagir ce chlorure sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient de la benzophénone comme produit principal de la réaction.

Chlorure de benzoyle et durol.

En présence du chlorure d'aluminium, le chlorure de benzoyle réagit facilement sur le durol et fournit l'acétone mixte correspondante. On obtient comme produit de la réaction l'acétone

$$C^6H^5 - CO - C^6H(CH^3)^4 = C^{17}H^{18}$$

que MM. Friedel et Krafts appellent *durylbenzoyle,* et la diacétone

$$C^6(CH^3)^4(COC^6H^5)^2 = C^{24}H^{22}O^2.$$

qu'ils appellent *durène-dibenzoyle.*

Oxychlorure de carbone et benzine.

L'oxychlorure de carbone, qui ne réagit pas sur la benzine dans les conditions qui avaient été réalisées jusqu'ici, réagit facilement sur celle-ci en présence du chlorure d'aluminium. Le produit principal de la réaction n'est pas le chlorure de benzoyle, mais la benzophénone.

Ceci s'explique par le fait que le chlorure de benzoyle se trouvant en présence de la benzine et du chlorure d'aluminium se transforme en benzophénone, de sorte que la marche de la réaction peut être exprimée, pour le produit principal, par les équations

$$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5.COCl + HCl$$

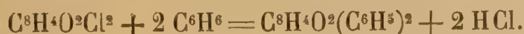
et

$$C^6H^5COCl + C^6H^6 = C^6H^5.CO.C^6H^5 + HCl.$$

On peut isoler une certaine quantité de chlorure de benzoyle en interrompant la réaction longtemps avant qu'elle se soit accomplie.

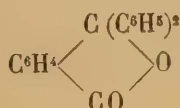
Chlorure de phtalyle et benzine.

En faisant réagir le chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, MM. Friedel et Krafts ont obtenu, à côté d'une certaine quantité d'anthraquinone, un produit qu'ils ont appelé *phtalophénone.* La réaction s'est passée suivant l'équation



$$C^8H^4O^2Cl^2 + 2\,C^6H^6 = C^8H^4O^2(C^6H^5)^2 + 2\,HCl.$$

En étudiant ce nouveau corps, M. Baeyer a reconnu qu'il est un dérivé diphénylé de la phtalide et a pour formule de constitution :



M. Baeyer lui a donné, en conséquence, le nom de *diphénylphtalide.*

Acétate de méthyle monochloré et benzine.

L'acétate de méthyle monochloré réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium en donnant lieu à la formation non pas de l'acétate de benzyle, mais du diphénylméthane. Cette réaction est facile à comprendre, la saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique devant former du chlorure de méthylène CH^2Cl^2, et celui-ci donnant naissance au diphénylméthane.

Éther monochloracétique et benzine.

En faisant réagir l'éther monochloracétique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on peut isoler, dans les produits de la réaction, de l'éthylbenzine provenant de la transformation du monochloracétate d'éthyle en chlorure d'éthyle.

Chlorure de cyanogène et benzine.

Le chlorure de cyanogène réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. En faisant subir aux produits de la réaction un traitement approprié, MM. Friedel et Krafts ont obtenu de l'acide benzoïque et une certaine quantité de nitrites cristallisables.

Chlorure de soufre et benzine.

En faisant réagir le chlorure de soufre sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient un mélange de sulfhydrate et de sulfure de phényle.

Après avoir étudié les réactions synthétiques qui peuvent être réalisées, à l'aide du chlorure d'aluminium, dans la série aromatique, MM. Friedel et Krafts ont entrepris l'étude des décompositions qui ont lieu lorsque le chlorure d'aluminium est chauffé avec des hydrocarbures sans l'intervention d'un chlorure. Quelques résultats de ces études ont été annoncés à la Société chimique et publiés en extraits dans ses procès-verbaux. Plusieurs chimistes étrangers étant entrés, malgré ces publications, dans le même champ de travail, MM. Friedel et Krafts se sont décidés à faire connaître le résumé de leurs recherches sans attendre de les avoir poussées aussi loin que le comporterait le sujet. Voici ce résumé (1) :

Triphénylméthane.

Le triphénylméthane, chauffé pendant 10 minutes à 120° avec le tiers de son poids de chlorure d'aluminium, se décompose en donnant naissance à la benzine. Le résidu, qui a l'aspect de l'asphalte, se détruit à la distillation. Chauffé pendant 10 heures à une température inférieure à celle de l'ébullition de la benzine, avec son poids de chlorure d'aluminium et 7 à 8 fois son poids de benzine, le triphénylméthane donne du diphénylméthane.

Diphényle.

Le diphényle, chauffé avec le chlorure d'aluminium, donne de la benzine et des produits noirs résineux.

Hexaméthylbenzine et durol.

Chauffée avec le chlorure d'aluminium, l'hexaméthylbenzine donne de la pentaméthylbenzine, du durol et des benzines moins méthylées. Dans les mêmes conditions, le durol donne des triméthylbenzines et des xylènes.

---

(1) *Comptes rendus*, p. 692-697, 1885.

Naphtaline.

Distillée avec un quart de son poids de chlorure d'aluminium, la naphtaline fournit de la benzine et des hydrures de naphtaline. En opérant à une température moins élevée, on obtient entre autres produits une quantité considérable d'isodynaphtyle.

Benzine.

En chauffant la benzine pendant 48 heures à 200° avec le quart de son poids de chlorure d'aluminium, on obtient du toluène bouillant à 110°, de l'éthylbenzine et du diphényle. Dans ce cas, un certain nombre de molécules de benzine s'est décomposé pour former des groupes méthyle et éthyle qui se sont fixés sur la portion non altérée de la benzine. En même temps, une partie de la benzine a perdu l'hydrogène pour former le diphényle.

Toluène.

Le toluène chauffé avec le chlorure d'aluminium dans les mêmes conditions que la benzine donne des résultats analogues. On a obtenu, à la distillation fractionnée des produits de la réaction, du xylène et un éthyltoluène.

Nous avons déjà mentionné plus haut l'interprétation que MM. Friedel et Krafts donnent à la réaction du chlorure d'aluminium. Cette réaction se résume en une hydrogénation d'une partie du produit accompagnée d'une déshydrogénation de l'autre partie, le chlorure d'aluminium se retrouvant en presque totalité à la fin de l'opération.

II.

Ayant repris pour son compte l'étude de la réaction du chlorure d'aluminium, M. Anschütz ne s'est pas borné à en étudier les produits principaux, comme l'ont fait MM. Friedel et Krafts. En tâchant de se rendre compte de la nature de tous les produits qui prennent naissance dans la réaction du chlorure d'aluminium, il a cherché en même temps à élucider quelques problèmes de la synthèse organique en général. C'est ainsi, par exemple, qu'il est arrivé à vérifier d'une façon concluante la formule de constitution de l'anthracène.

Sans suivre ce savant dans tous les détails de ses remarquables expériences et de ses conceptions, nous voulons en détacher les faits les plus importants avec l'interprétation qu'il leur donne.

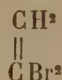
Action du bromure d'acétylène sur la benzine en présence du bromure ou du chlorure d'aluminium.

Les expériences de Kékulé et Schroetter ont démontré que, par l'action du bromure d'aluminium sur le bromure de propylène, ce dernier se scinde avec dégagement d'acide bromhydrique qui se fixe dans le sens inverse et donne lieu à la formation du bromure d'isopropylène. M. Gustavson a aussi observé qu'en faisant réagir le bromure de propylène ou le bromure d'isopropylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, il se forme de l'isopropylbenzine.

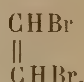
En présence de ces faits, la formation du diphényléthylène dissymétrique par l'action du bromure d'éthylène bouillant de 90° à 91° sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, ne saurait être regardée comme une preuve concluante de ce que la formule de constitution de ce bromure d'éthylène est $CH^2 = C Br^2$. Tout d'abord, il fallait encore rechercher si le bromure d'éthylène bouillant de 110° à 111° fournit, dans des conditions analogues, le même diphényléthylène ou un autre corps.

Or, en faisant réagir ce bromure d'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, M. Anschütz a obtenu du *dibenzyle* et de l'*anthracène*.

Le fait que le bromure d'éthylène bouillant de 90° à 91° fournit le diphényléthylène dissymétrique et que le bromure d'éthylène bouillant de 110° à 111° fournit le dibenzyle, prouverait, d'après M. Anschütz, que le premier est le *bromure d'acétylidène :*



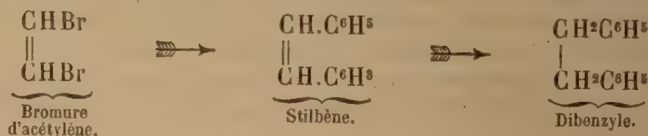
et le dernier le *bromure d'acétylène :*



Il a paru intéressant à l'auteur de répéter la même réaction avec le chlorure d'aluminium au lieu de bromure d'aluminium. La réaction a été conduite à froid afin d'éviter la formation des produits bouillant à une température élevée. Après la destruction du chlorure d'aluminium et la séparation de la benzine, les produits de la réaction ont fourni à la distillation sous pression fortement diminuée les corps suivants :

1) *Tribromure de vinyle :* $CHBr^2.CH^2Br$.
2) *Dibenzyle :* $C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5$.
3) *Anthracène :* $C^6H^4.CH.CH.C^6H^4$.

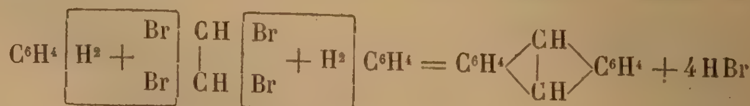
Si l'on cherche à se rendre compte de la formation de ces substances, on trouve différentes réactions admissibles. Le bromure d'acétylène pourrait en partie se transformer en bromure d'éthylène, et celui-ci pourrait donner naissance au dibenzyle. Jusqu'ici, des recherches n'ont pas encore été faites sur le mode dont le chlorure d'aluminium sépare et fixe le brome et l'acide bromhydrique dans ces carbures bromés. D'autre part, il est aussi probable qu'il se forme d'abord du stilbène, l'acide bromhydrique mis en liberté se combinant en partie avec le bromure d'acétylène pour former du bromure de vinyle, en partie se scindant en brome et hydrogène. Ce dernier transformerait le stilbène en dibenzyle :



Mais que deviendrait le brome? Comment l'anthracène se forme-t-il? Le brome se fixe aussi facilement sur le bromure d'acétylène que sur le stilbène. L'anthracène prendrait-il naissance dans quelques produits intermédiaires, le tétrabromure d'acétylène ou le bromure de stilbène? L'expérience seule pouvait résoudre ces questions, et c'est pourquoi le tétrabromure d'acétylène a été introduit dans la série d'expériences.

A) *Action du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.*

Pour que deux molécules de benzine se combinent avec une molécule d'acétylène en une molécule d'anthracène, il faut que chacune d'elles ait perdu deux atomes d'hydrogène. En admettant la formation intermédiaire du tétrabromure d'acétylène, la synthèse de l'anthracène pourrait être exprimée par l'équation suivante :



En faisant réagir le tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on pouvait se rendre compte de la valeur de cette hypothèse suivant que l'anthracène se trouverait parmi les produits de la réaction ou non.

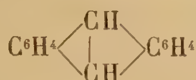
En conséquence, 50 grammes de tétrabromure d'acétylène ont été dissous dans 300 grammes de benzine, additionnés de 50 grammes de chlorure d'aluminium et chauffés pendant 1 heure et demie à 50°.

Sans entrer dans les détails de l'expérience, nous nous bornons à signaler que dans les produits de la réaction ont été isolés :

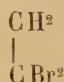
1) Le *bromure de benzine.*
2) Le *diphényléthane dissymétrique.*
3) L'*anthracène.*
4) L'*anthraquinone.*

Bien que la quantité de diphényléthane prime sur celle des autres produits, c'est l'anthracène qui doit être considéré comme produit principal de la réaction, en raison de sa formation directe par la benzine et le tétrabromure d'acétylène.

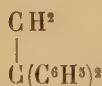
En outre qu'elle confirme l'hypothèse mentionnée plus haut, cette expérience fournit des données concluantes sur la constitution de l'anthracène. Ainsi que l'on sait, il existe bien des réactions qui indiquent que, dans l'anthracène, les deux groupes CH se trouvent dans la position ortho; mais jusqu'ici aucune expérience n'est venue confirmer que les deux atomes de carbone de ces groupes sont liés entre eux par une valence comme l'admettent plusieurs chimistes. Or, le fait que la benzine et le tétrabromure d'acétylène dans lequel les deux atomes de carbone de l'éthane sont directement liés entre eux donnent naissance à l'anthracène, prouve suffisamment que la formule de constitution de l'anthracène est :



Comme nous l'avons dit, le diphényléthane dissymétrique constitue la portion principale des produits de la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Deux hypothèses se présentent pour expliquer la formation de ce produit. Suivant l'une, le diphényléthane prendrait naissance dans des éthanes polyphénylés, ces produits intermédiaires étant formés au début de la réaction. Suivant l'autre, le tétrabromure d'acétylène subirait, sous l'action du chlorure d'aluminium, des transformations, l'un des produits de celles-ci étant le bromure d'acétylidène :



qui donne naissance au diphényléthane dissymétrique :



La première hypothèse paraît à l'auteur peu probable. Il n'en est pas de même de la seconde. La formation de tous les bromures d'éthane, d'étylène et d'acétylène parait possible à réaliser à l'aide de la réaction du chlorure d'aluminium sur le tétrabromure d'acétylène. L'expérience qui va être décrite plus bas a été entreprise en vue d'obtenir des données précises de nature à confirmer cette hypothèse.

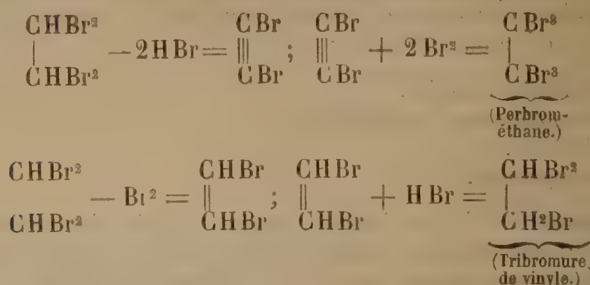
Quant à l'anthraquinone, sa présence parmi les produits de la réaction s'explique par le fait plusieurs fois constaté que, par la réaction du chlorure d'aluminium, l'oxygène se fixe sur les hydrocarbures.

A) *Action du chlorure d'aluminium sur le tétrabromure d'acétylène.*

50 grammes de tétrabromure d'acétylène et 5 grammes de chlorure d'aluminium ont été chauffés lentement sous pression d'une colonne de mercure de 14 millimètres. Après

un traitement approprié des produits de la réaction, M. Anschütz y a isolé le *tribromure de vinyle* et le *perbrométhane*.

La formation de ces produits peut être exprimée par les équations



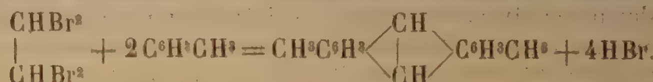
B) *Action du tétrabromure d'acétylène sur le toluène, les trois xylènes et l'éthylbenzine en présence du chlorure d'aluminium.*

Le fait que la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium donne l'anthracène, a suggéré à M. Anschütz l'idée de rechercher si, en remplaçant la benzine par ses homologues, on n'obtiendrait pas des homologues de l'anthracène.

a) *Toluène, tétrabromure d'acétylène et chlorure d'aluminium.*

30 grammes de tétrabromure d'acétylène dissous dans 250 grammes de toluène ont été traités avec 60 grammes de chlorure d'aluminium et chauffés.

Dans les produits de la réaction, on a trouvé du *diméthylanthracène*. La réaction qui a donné lieu à la formation du dernier peut être exprimée par l'équation



Cette réaction rend vraisemblable la supposition que les deux groupes méthyle sont fixés sur les deux noyaux benziniques.

b) *M.-xylène, tétrabromure d'acétylène et chlorure d'aluminium.*

100 grammes de m.-xylène, 15 grammes de tétrabromure d'acétylène et 25 grammes de chlorure d'aluminium ont été chauffés, pendant un temps prolongé, de 115° à 128°. Un phénomène curieux a pu être observé pendant le traitement des produits de la réaction. Le liquide obtenu à la distillation sous pression diminuée s'est décomposé, au fractionnement réitéré, en toluène, xylènes et triméthylbenzines. C'est cette observation qui a décidé M. Anschütz à étudier l'action du chlorure d'aluminium sur les homologues de la benzine afin de déterminer expérimentalement si l'addition du tétrabromure d'acétylène provoque la formation des autres homologues de la benzine à côté de ceux employés à l'expérience.

Quant à la réaction du tétrabromure d'acétylène sur le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium, elle a fourni un corps qui ressemblait au diméthylanthracène. A l'analyse, ce corps a donné des résultats qui concordaient avec la formule du tétraméthylanthracène.

c) *O.-xylène ou p.-xylène, tétrabromure d'acétylène et chlorure d'aluminium.*

Pour 50 grammes de chacun des xylènes ont été pris 10 à 12 grammes de chlorure d'aluminium et 5 grammes de tétrabromure d'acétylène. La température de la réaction était située entre 115° et 125°.

Dans les produits liquides de la réaction on a pu constater la présence du toluène et des triméthylbenzines, comme dans le cas de m.-xylène. Les deux xylènes ont fourni des hydrocarbures solides dont l'analyse a donné des chiffres correspondant à la constitution du tétraméthylanthracène.

d) *Ethylbenzine, tétrabromure d'acétylène et chlorure d'aluminium.*

50 grammes d'éthylbenzine ont été chauffés de 110° à 120° avec 5 grammes de tétrabromure d'acétylène et 10 grammes de chlorure d'aluminium.

Le même phénomène s'est produit ici avec une netteté remarquable qui a été observée dans la réaction du tétrabromure d'acétylène sur les xylènes en présence du chlorure d'aluminium.

Le produit liquide de la réaction s'est décomposé à la distillation fractionnée sous pression ordinaire en trois portions dont les points d'ébullition respectifs correspondaient à ceux de la benzine, de l'éthylbenzine et de la diéthylbenzine. Ces produits ont pu être parfaitement isolés grâce à la différence marquée de leur température d'ébullition. Nous y reviendrons plus tard.

Migration des chaînes latérales des homologues de la benzine sous l'action du chlorure d'aluminium.

Nous avons déjà signalé plus haut les observations qui ont conduit M. Anschütz à étudier l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures homologues de la benzine. On se rappelle que les produits liquides de la réaction du tétrabromure d'acétylène sur les xylènes en présence du chlorure d'aluminium, se décomposent à la distillation en des produits dont les points d'ébullition respectifs correspondent à ceux du toluène, des xylènes et des triméthylbenzines. Il se produit aussi une décomposition analogue des produits liquides de la réaction du tétrabromure d'acétylène et de chlorure d'aluminium sur l'éthylbenzine. Pour se rendre compte si le tétrabromure d'acétylène est pour quelque chose dans cette décomposition, il a fallu répéter les expériences décrites plus haut sans employer le tétrabromure.

Dans les expériences qui suivent, la température de la réaction a été à peu près celle de l'ébullition des hydrocarbures employés.

Dans les cas où les réactions étaient effectuées en vases ouverts, un faible dégagement d'acide chlorhydrique était appréciable.

a) *Toluène et chlorure d'aluminium.*

40 grammes de chlorure d'aluminium ont été dissous dans 150 grammes de toluène, et la dissolution a été traitée, après ébullition pendant 3 heures, comme nous l'avons décrit plus haut. Les produits liquides de trois réactions, c'est-à-dire de 450 grammes de toluène, ont fourni, après distillation fractionnée à plusieurs reprises, 15 grammes environ d'un produit distillant à la température de l'ébullition de la benzine et, à côté du toluène inaltéré, 15 grammes d'un autre distillant au-dessus de 130°. Les résidus résineux rectifiés et dissous dans la benzine ont laissé déposer 0 gr., 2 d'un hydrocarbure solide.

La même expérience a été répetée avec 100 grammes de toluène et 30 grammes de chlorure d'aluminium dans un tube fermé et à une température de 140°. La portion liquide du produit de la réaction s'est décomposée, comme dans les expériences précédentes, en trois fractions, mais la nature de celle-ci a été tout autre. On a réussi à isoler 10 grammes environ de benzine et autant de xylène. Par contre, le résidu résineux de la réaction n'a fourni qu'une quantité minime de l'hydrocarbure solide.

Les produits de toutes les quatre réactions qui viennent d'être décrites ont donné 25 grammes environ d'une fraction distillant de 79° à 85° et 25 grammes d'une fraction distillant de 135° à 144°. La première fraction était constituée par la benzine. Dans la

dernière fraction, on a pu constater la présence du m.-xylène et du p.-xylène. Nous nous dispensons de suivre M. Anschütz dans le détail de toutes les expériences qu'il a entreprises en vue de démontrer que c'était effectivement ces deux corps qui constituaient la fraction distillant de 135° à 144°.

L'hydrocarbure solide mentionné plus haut qui avait été extrait du résidu résineux de la réaction s'est trouvé être du *diméthylanthracène* dont la formation avait été également observée dans la réaction du tétrabromure d'acétylène sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium. Seulement, par rapport à la quantité de toluène employée, celle du diméthylanthracène obtenu dans la dernière réaction a été quatre fois aussi grande que la quantité de diméthylanthracène obtenu dans la réaction du chlorure d'aluminium sur le toluène.

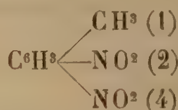
b) *M.-xylène et chlorure d'aluminium.*

120 grammes de m.-xylène et 30 à 40 grammes de chlorure d'aluminium ont fourni, après la séparation des composés aluminiques, 100 grammes des produits liquides, lesquels ont donné à la distillation fractionnée sous pression ordinaire, les fractions suivantes :

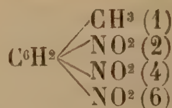
I.	Fraction	de 80° à 90°	2 grammes.
II.	—	de 110° à 119°	25 —
III.	—	de 135° à 144°	40 —
IV.	—	de 158° à 168°	25 —
V.	—	de 180° à 205°	6 —

La fraction I (de 80° à 90°) était constituée principalement par la *benzine* et fournissait avec le mélange d'acides nitrique et sulfurique, la m.-dinitrobenzine fondant à 90°.

La fraction II (de 110° à 119°) contenait beaucoup de toluène et donnait, après avoir été traitée avec de l'acide nitrique fumant, le *o.-p.-dinitrotoluène* fondant à 71°.



Ce dernier, chauffé avec le mélange d'acides nitrique et sulfurique, se transformait en trinitrotoluène



La fraction III (de 135° à 144°) contenait, à côté d'une quantité considérable de m.-xylène inaltéré, un peu de p.-xylène et fournissait, avec le mélange d'acides nitrique et sulfurique, le trinitro-m.-xylène fondant à 175°.

La fraction IV (de 158° à 168°) pouvant renfermer des triméthylbenzines éventuellement formées, elle a été divisée en deux portions dont l'une a été traitée avec le mélange d'acides nitrique et sulfurique, et l'autre avec de l'acide sulfurique concentré.

Les produits nitrés, après avoir été déshydratés et recristallisés dans la benzine, ont fourni du trinitromésitylène fondant à 232° et du trinitropseudocumène fondant à 185°.

Les acides sulfoniques résultant du traitement de la deuxième portion ont été transformés en sulfamides, lesquels sont faciles à isoler en raison de leur solubilité inégale dans l'alcool. La solution alcoolique a laissé déposer d'abord des cristaux de pseudocumènesulfamide fondant à 175°. Ce n'est qu'après la séparation complète de ce dernier que commença la cristallisation du mésitylènesulfamide fondant à 141°.

La comparaison entre les quantités des deux sulfamides a fait ressortir que la fraction IV contenait plus de *mésitylène* que de pseudocumène.

La fraction V a été traitée à froid avec de l'acide sulfurique concentré. Il s'est séparé un corps solide, lequel, recristallisé dans l'alcool, fondait à 79° et était, par conséquent, le *durol*.

La solution benzinique du résidu résineux a laissé déposer une petite quantité de tétraméthylanthracène fondant à 290°.

c) *Pseudocumène et chlorure d'aluminium.*

On a fait réagir pendant deux heures 35 grammes de chlorure d'aluminium sur 130 grammes de pseudocumène et on a obtenu, à la distillation fractionnée des produits liquides de la réaction, les fractions suivantes :

Une petite portion contenant un peu de benzine.

I.	Fraction de 110° à 115°	20 grammes.
II.	— de 135° à 144°	20 —
III.	— de 159° à 168°	40 —
IV.	— de 183° à 205°	15 —

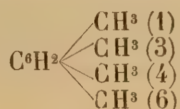
Une petite portion contenant des hydrocarbures bouillant au-dessus de 205°.

La fraction I (de 110° à 115°) était composée principalement de toluène.

La fraction II (de 135° à 144°) contenait beaucoup de m.-xylène à côté d'une quantité peu considérable de p.-xylène. Le o.-xylène n'a pas été trouvé.

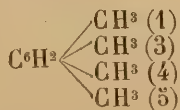
La fraction III (de 159° à 168°) a donné, après avoir été traitée avec le mélange d'acides nitrique et sulfnrique, un résultat tout à fait inattendu : la recristallisation des produits nitrés dans la benzine a démontré que ceux-ci étaient composés en majeure partie de mésitylène et non de pseudocumène, comme on pouvait bien le supposer. Le dernier était présent dans des quantités relativement peu considérables.

La fraction IV (de 183° à 205°) a laissé déposer du durol (tétraméthylbenzine)



La portion liquide de cette fraction a été dissoute dans l'acide sulfurique concentré et a encore donné une quantité considérable de durol.

Après la séparation du groupe sulfonique par l'échauffement avec l'acide chlorhydrique, on a isolé dans le liquide de l'*isodurol*



Dans les produits sirupeux résultant du traitement des produits de la réaction, on a isolé un hydrocarbure solide qui paraissait appartenir à la série d'anthracènes.

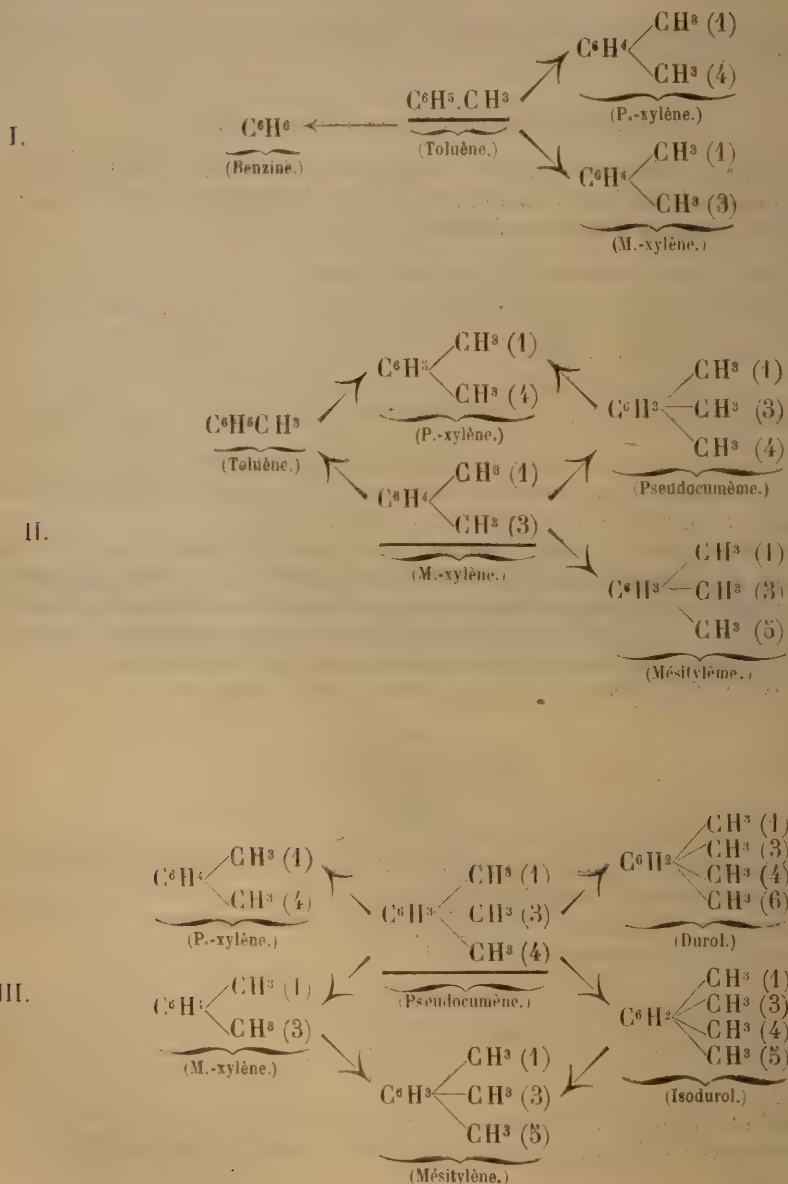
d) *Explication du mode de migration des chaînes latérales dans les méthylbenzines.*

Dans un autre travail (1), M. Anschütz a cherché à démontrer que, dans la réaction du chlorure d'aluminium sur les homologues de la benzine, il se produit une migration directe des groupes alkyles des unes molécules des hydrocarbures sur les autres.

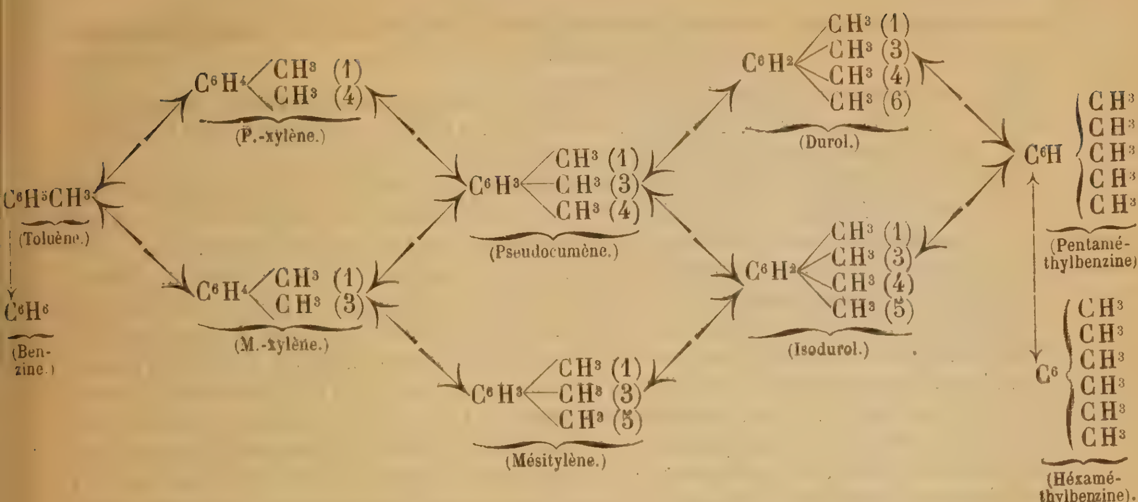
Les schémas suivants donnent un aperçu général de la décomposition et de la forma-

(1) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. 18, p. 657.

tion de ces hydrocarbures sous l'action du chlorure d'aluminium. Les formules soulignées indiquent les corps employés aux expériences.



En introduisant dans cette série la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine, on peut représenter par le schéma suivant la formation et la destruction des homologues de la benzine par la séparation et l'addition des groupes méthyle dans les noyaux benziniques. En partant de la benzine, on arrive, par l'addition successive des groupes, méthyle, à l'hexaméthylbenzine. En allant en sens inverse, on voit l'hexaméthylbenzine se transformer, par la perte successive des groupes méthyle, en benzine.



Le fait que le toluène fournit à lui seul, sous l'action du chlorure d'aluminium, les mêmes benzines plusieurs fois méthylées que l'on obtient en faisant réagir le chlorure de méthyle et le chlorure d'aluminium sur la benzine ou le toluène, laisse supposer que le chlorure d'aluminium sépare le groupe méthyle à l'état de chlorure de méthyle et le fixe sur une autre molécule de toluène. Dans ce cas, le chlore proviendrait de chlorure d'aluminium. Que le dernier se combine au toluène avec dégagement d'acide chlorhydrique ou bien avec dégagement de chlorure de méthyle, nous arrivons toujours à des combinaisons que MM. Friedel et Krafts considèrent comme intermédiaires et qui donnent lieu, par leur décomposition, à la formation des produits finaux.

e) *Ethylbenzine et chlorure d'aluminium.*

Après avoir constaté que le chlorure d'aluminium possède la faculté de provoquer la migration des chaînes latérales dans les benzines méthylées, M. Anschütz a voulu étudier la manière dont se comportent avec le chlorure d'aluminium les benzines plus alkylées.

100 grammes d'éthylbenzine ont été traités avec 30 grammes de chlorure d'aluminium et ont laissé, après la distillation, un résidu peu considérable qui n'a pas fourni d'hydrocarbure solide. Le produit liquide de la réaction s'est décomposé, à la distillation, en trois fractions :

I. — Fraction de	80 à 90°	20 grammes.
II. —	de 130 à 140°	45 —
III. —	de 176 à 188°	20 —

En dehors de celles-ci, on a encore obtenu une petite quantité d'un hydrocarbure bouillant à une température plus élevée.

La fraction I (de 80 à 90°) était composée par la benzine.

La fraction II (de 130 à 140°) ne contenait pas de xylènes (à l'oxydation, elle a fourni de l'acide benzoïque) et était composée par l'éthylbenzine inaltérée.

La fraction III (de 176 à 188°) a fourni de la *diéthylbenzine.*

f) *Cymène et chlorure d'aluminium.*

120 grammes de cymène ont été chauffés à 150° avec 40 grammes de chlorure d'aluminium. Le produit liquide de la réaction a fourni du toluène. Les hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé n'ont pas pu être isolés par distillation fractionnée. Toutefois il a été constaté que, dans ces conditions, le cymène perd le groupe propyle sans que celui-ci se fixe sur une autre molécule du même hydrocarbure.

g) *Contributions à l'étude de la migration des chaînes latérales des homologues de la benzine sous l'action du chlorure d'aluminium.*

La publication des observations sur la migration des chaînes latérales des homologues de la benzine (Voy. *ante*, p. 182, 183), a valu à M. Anschütz, de la part de MM. Friedel et Krafts, le reproche d'être entré dans leur champ de travail.

Tout d'abord, MM. Friedel et Krafts n'acceptent pas l'interprétation que M. Anschütz donne aux phénomènes considérés par lui comme réactions de migration. Ils croient plutôt que, dans le cas de toluène, la formation des xylènes ne peut pas être expliquée par une simple migration d'un groupe méthyle d'une molécule de toluène sur une autre, la quantité de benzine formée ne correspondant pas à celle des xylènes. Ils appuient cette manière de voir par l'observation qu'ils ont faite de la formation du toluène et de l'éthylbenzine en chauffant, dans un tube fermé, de la benzine avec du chlorure d'aluminium à une température de 180 à 200°, et de celle des xylènes, de l'éthyltoluène et d'autres liquides bouillant plus haut, en traitant de même le toluène. Etant donné qu'à cette température le toluène et l'éthylbenzine se forment aux dépens des molécules benziniques décomposées, il est très probable que la formation des xylènes et de l'éthyltoluène à la température de 180-200° s'explique de la même façon, c'est-à-dire que, dans une partie des molécules de toluène, le noyau aromatique est détruit et ses restes servent à former les chaînes latérales des xylènes et de l'éthyltoluène. La benzine n'a pas été trouvée.

Mais dans toutes ces expériences de MM. Friedel et Krafts, la température des réactions était bien plus élevée que celle employée par M. Anschütz qui ne dépassait pas le point d'ébullition du toluène (110 à 111°).

MM. Friedel et Krafts ont répété l'expérience que M. Anschütz avait faite avec le toluène, mais ils en ont un peu modifié les conditions : au lieu de chauffer pendant 2 à 3 heures, ils ont chauffé pendant des périodes de 5 heures et de 48 heures.

Naturellement, ils ont trouvé moins de benzine que ne le comportait la quantité de toluènes méthylés obtenus. Du reste, ils ajoutent eux-mêmes : « Il est vrai qu'une portion de la benzine pourrait s'être volatilisée pendant l'opération. »

En présence de ces faits, M. Anschütz maintient son hypothèse de la migration des chaînes latérales, hypothèse qui s'accorde complètement avec l'interprétation que MM. Friedel et Krafts donnent à la réaction du chlorure d'aluminium. L'auteur pense même que ses observations fournissent une démonstration indirecte de cette interprétation, démonstration qui n'est pas à dédaigner.

M. Anschütz croit que ces faits suffisent amplement à démontrer le mal-fondé de l'accusation formulée contre lui par MM. Friedel et Krafts. La différence entre les phénomènes de migration étudiés par M. Anschütz et ceux de la scission des noyaux aromatiques étudiés par MM. Friedel et Krafts, est trop grande pour qu'il y ait lieu de l'accuser d'être entré dans le champ de travail dont ces savants ont pris possession il y a déjà huit ans.

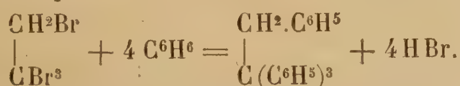
Tétrabromure d'acétylidène, chlorure d'aluminium et benzine. Synthèse du tétraphényléthane.

50 grammes de tétrabromure d'acétylidène (1) ont été dissous dans 300 grammes de benzine et traités avec 50 grammes de chlorure d'aluminium. La solution benzinique des produits de la réaction a laissé déposer des cristaux de tétraphényléthane. La solution mère soumise à un traitement approprié a fourni une nouvelle portion de *tétraphényléthane*, du *diphényléthane dissymétrique* (le même produit qui a été obtenu par l'action du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium), du *bromure de benzine* et du *bromure d'acétylène*.

(1) Notons que le tétabromure d'acétylidène peut aussi être appelé éthane tétrabromé dissymétrique.

Le rendement en tétraphényléthane étant très faible dans cette réaction, M. Anschütz a cherché à déterminer les conditions qui lui sont les plus favorables. Il a trouvé que le meilleur rendement est obtenu lorsqu'on emploie, pour 50 grammes de tétrabromure d'acétylidène, 5 à 7 fois autant de benzine et 2 fois autant de chlorure d'aluminium, en chauffant le mélange de 50 à 60° pendant 4 heures. Dans ces conditions on obtient en moyenne 3 grammes de tétraphényléthane, 19 grammes de diphényléthane (à point d'ébullition de 260 à 290°), 0 gr. 5 de bromure de benzine et 5 grammes de résidu carbonisé.

Le tétraphényléthane est le seul produit de la réaction qui corresponde directement au tétrabromure d'acétylidène. Etant donné que le tétrabromure d'acétylène fournit l'anthracène, M. Anschütz a cru convenable de donner au tétraphényléthane provenant du tétrabromure d'acétylidène la formule dissymétrique. Il a supposé que la formation de ce produit a lieu suivant l'équation



$$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CBr^3 \end{matrix} + 4\,C^6H^6 = \begin{matrix} CH^2.C^6H^5 \\ | \\ C(C^6H^5)^3 \end{matrix} + 4\,HBr.$$

Mais des observations ultérieures, dont nous parlerons dans la suite, ont fait ressortir que c'est la constitution symétrique qui doit être attribuée au tétraphényléthane.

Quant au diphényléthane dyssimétrique qui est, quantitativement, le produit principal de la réaction du tétrabromure d'acétylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, M. Anschütz tient pour probable l'hypothèse qu'il se forme d'abord, par la perte de brome et l'addition d'acide bromhydrique, le dibromure d'éthylidène qui donne naissance au diphényléthane dissymétrique.

La présence du bromure de benzine parmi les produits de la réaction indique catégoriquement que le chlorure d'aluminium scinde le tétrabromure d'acétylidène avec mise en liberté de brome.

Formation simultanée d'anthracène et de tétraphényléthane par la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

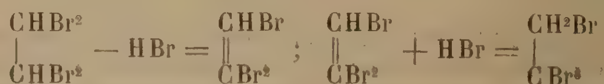
Comme nous l'avons vu plus haut (p. 176), M. Anschütz a obtenu le diphényléthane dissymétrique au lieu du tétraphényléthane, en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Une longue durée de la réaction et une température peu élevée (80°) s'étant montrées favorables, dans le cas d'emploi de tétrabromure d'acétylidène, à la formation du tétraphényléthane, l'auteur a cru intéressant d'effectuer dans les mêmes conditions la réaction avec le tétrabromure d'acétylène.

En faisant réagir 50 grammes de chlorure d'aluminium sur 50 grammes de tétrabromure d'acétylène pendant 2 heures 1/2 à une température de 80°, l'auteur a obtenu, après la séparation de la benzine, un gâteau cristallin (30 grammes) qui a donné, à la distillation, 3 grammes de diphényléthane, 15 grammes d'anthracène brut (à point d'ébullition de 280 à 400°) et 9 grammes d'un résidu carbonisé. On voit que le rapport entre les deux produits principaux de la réaction n'était plus le même que dans la réaction mentionnée plus haut.

Dans une autre expérience, les produits de la réaction ont été repris, après la séparation de la benzine, par l'alcool, et ont laissé un résidu carbonisé de 7 grammes. La solution alcoolique cristallisant très mal, l'alcool a été évaporé et le résidu a été dissous dans la benzine. La dissolution a laissé déposer, après 12 heures, des cristaux de *tétraphényléthane*. Les eaux mères ont donné, à la distillation, de l'*anthracène* et du *diphényléthane*, les produits ordinaires.

M. Anschütz fait observer que c'est là la seule expérience dans laquelle il ait réussi à obtenir le tétraphényléthane à côté de l'anthracène en employant du tétrabromure d'acétylène complètement pur.

En acceptant que le tétraphényléthane a une formule dissymétrique, sa formation, à laquelle donnent lieu les deux éthanes tétrabromés en présence du chlorure d'aluminium, serait analogue à celle de l'isopropylbenzine observée par MM. Kékulé et Schroetter dans la réaction du bromure de propylène ou d'isopropylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. On pourrait supposer que la formation du tétraphényléthane est précédée de la transformation du tétrabromure d'acétylène en tétrabromure d'acétylidène :



Pour les bromures de propylène et d'isopropylène, cette interprétation a pu être confirmée par une expérience directe, MM. Kékulé et Schroetter ayant prouvé que, par l'action du chlorure d'aluminium, le bromure de propylène se transforme en bromure d'isopropylène.

Il n'en est pas de même des éthanes tétrabromés : jusqu'ici, on n'a pas encore réussi à transformer, à l'aide du chlorure d'aluminium, le tétrabromure d'acétylène en tétrabromure d'acétylidène.

Pour se rendre compte de la constitution du tétraphényléthane obtenu, par lui, de la benzine à l'aide du chlorure d'aluminium, M. Anschütz a entrepris l'étude de la constitution de ce corps sur des produits obtenus autrement qu'à l'aide du chlorure d'aluminium : on sait qu'il existe bien des méthodes pour obtenir des tétraphényléthanes. En comparant ceux-ci au tétraphényléthane obtenu à l'aide du chlorure, l'auteur a pu déterminer la constitution de ce corps.

SUR LE TÉTRAPHÉNYLÉTHANE.

Si l'on cherche à se faire une idée des phénomènes qui ont lieu dans la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on peut s'imaginer la substitution successive des groupes phényle aux atomes de brome, ce qui conduit à l'hypothèse de la formation des produits intermédiaires qui suivent :

1° Tribromure de monophényléthane ;
2° Dibromure de diphényléthane ;
3° Monobromure de triphényléthane.

Le monobromure de triphényléthane n'est pas encore connu ; par contre, le dibromure de β-styrolène bromé engendre facilement l'un des isomères du tribromure de monophényléthane, et le bromure de stilbène donne naissance à l'un des isomères du dibromure de diphényléthane. Si l'on se représente dans ces deux bromures les atomes de brome substitués par des groupes phényle, on obtiendrait le tétraphényléthane symétrique, pourvu que, pendant la réaction, aucune modification intramoléculaire ne soit survenue. En admettant que le tétraphényléthane obtenu du tétrabromure d'acétylène a une constitution dissymétrique, on pourrait s'attendre à ce que le bromure de β-styrolène bromé et le bromure de stilbène donnassent le tétraphényléthane symétrique isomérique. De cette façon la question de sa constitution pourrait être résolue. C'est pourquoi M. Anschütz a effectué les expériences avec le bromure de β-styrolène bromé et le bromure de stilbène qu'on va lire. Il y a compris aussi le dibromure de tolane.

a) *Dibromure de β-styrolène bromé, benzine et chlorure d'aluminium.*

4 grammes de dibromure de β-styrolène bromé $C^6H^5CHBr-CHBr^2$ ont été dissous dans un mélange de 40 grammes de benzine et de 10 grammes de sulfure de carbone et traités avec 4 grammes de chlorure d'aluminium. Dans les produits de la réaction, on a isolé le tétraphényléthane (à point de fusion de 209°) qui était identique à celui obtenu du tétrabromure d'acétylène.

b) *Dibromure de stilbène, benzine et chlorure d'aluminium.*

Le bromure de stilbène est peu soluble dans la benzine, même à chaud, ce qui fait que l'on est forcé d'opérer sur des solutions très étendues. En employant 1 partie de bromure de stilbène pour 100 parties de benzine et 2 parties de chlorure d'aluminium, M. Anschütz obtenait tantôt des rendements presque quantitatifs en *tétraphényléthane*. tantôt un produit souillé de différentes substances, sans qu'il pût se rendre compte des causes qui déterminaient la marche dissemblable des réactions. C'est alors qu'il a décidé de se servir, pour délayer la solution, du sulfure de carbone qui avait déjà été employé comme délayant par M. Gustavson dans la transformation, à l'aide du chlorure d'aluminium, du tétrachlorure de carbone en tétrabromure de carbone.

7 gr.,5 de bromure de stilbène ont été dissous dans un mélange de 450 grammes de benzine et de 300 grammes de sulfure de carbone, et à la dissolution chaude ont été ajoutés, à petites portions, 5 grammes de chlorure d'aluminium. Après échauffement à l'ébullition pendant une demi-heure, on a ajouté encore 2 gr.,5 de chlorure d'aluminium. Des produits de la réaction on a retiré le *tétraphéniléthane* à point de fusion de 209°. Ce produit était tout à fait identique aux tétraphényléthanes obtenus des éthanes tétrabromés et du dibromure de β-styrolène bromé.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, M. Anschütz obtenait parfois, dans la réaction du bromure de stilbène sur la benzine non additionnée de sulfure de carbone, des substances cristallisantes qui renfermaient des hydrocarbures moins phénylés que le tétraphényléthane. A la distillation sous pression ordinaire, ces substances ont fourni le triphénylméthane.

Etant donné que le bromure de stilbène employé à l'expérience était chimiquement pur, il faut admettre que, dans les réactions réalisées à l'aide du chlorure d'aluminium, il existe des conditions dans lesquelles la série d'éthanes peut donner naissance aux dérivés phénylés des méthanes. On peut observer une formation analogue du triphénylméthane en faisant réagir l'éthylène tribromé sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

c) *Dibromure de tolane, benzine et chlorure d'aluminium.*

Le tolane étant le diphénylacétilène, on pourrait supposer que le dibromure de tolane et le tétrabromure de tolane se comporteraient avec la benzine et le chlorure d'aluminium comme le dibromure d'acétylène et le tétrabromure d'acétylène. Comme le dibromure d'acétylène donnait, avec la benzine et le chlorure d'aluminium, le dibenzyle, le dibromure de tolane devrait donner dans les mêmes conditions le dibenzyle diphénylé.

5 grammes de dibromure de tolane pur ont été dissous dans 500 grammes de mélange de benzine et de sulfure de carbone et traités avec le chlorure d'aluminium comme dans le cas de bromure de stilbène. Les produits de la réaction ont fourni du *tétraphényléthane* semblable à ceux mentionnés plus haut. C'est ainsi qu'à la place d'un hydrocarbure non saturé, le tétraphényléthylène, le dibromure de tolane a donné l'hydrocarbure saturé correspondant.

d) *Identité des tétraphényléthanes obtenus à l'aide du chlorure d'aluminium.*

Les substances suivantes ont fourni du *tétraphényléthane* avec la benzine et le chlorure d'aluminium :

1) Tétrabromure d'acétylidène $CBr^3 - CH^2Br$;
2) Tétrabromure d'acétylène $CHBr^2 - CHBr^2$;
3) Dibromure de β-styrolène bromé $C^6H^5 . CHBr - CHBr^2$;
4) Bromure de stilbène $C^6H^5 . CHBr - CHBr . C^6H^5$;
5) Dibromure de tolane $C^6H^5 . CBr - CBr . C^6H^5$.

Le fait que le tétrabromure d'acétylidène engendre le tétraphényléthane en même temps que le tétrabromure d'acétylène donne naissance à l'anthracène et à la benzine bromée, appuie fortement l'hypothèse de la formule dissymétrique du tétraphényléthane. Mais depuis qu'on connaît le rendement théorique en tétraphényléthane du bromure de stilbène et sa formation par le dibromure de β-styrolène bromé et par le dibromure de tolane, cette hypothèse a beaucoup perdu de sa vraisemblance.

Les cinq tétraphényléthanes ainsi obtenus fondaient tous à 209°, cristallisaient avec une molécule de benzine, se comportaient identiquement avec les dissolvants et montraient les mêmes propriétés à la sublimation. Malgré cette ressemblance, on pouvait pourtant admettre que les deux tétraphényléthanes isomériques, tout en se ressemblant dans les propriétés que nous venons d'indiquer, diffèrent quant à leur forme cristalline et à leur comportement à l'oxydation.

Les recherches effectuées dans cette voie ont établi la parfaite identité cristallographique de tous les cinq diphényléthanes en question. Il en résulte que, dans la formation du tétraphényléthane par le tétrabromure d'acétylidène, ni dans la formation des quatre autres bromures, aucune modification intramoléculaire n'était survenue.

Toutefois quatre réactions réalisées à l'aide du chlorure d'aluminium sur cinq plaident en faveur de la formule symétrique du tétraphényléthane. Mais pour être en mesure de se rendre exactement compte de la constitution de celui-ci, il faut consulter d'autres modes de formation et de transformation de cet hydrocarbure que ceux réalisés à l'aide du chlorure d'aluminium.

e) *L'histoire du tétraphényléthane.*

En 1864, M. Linnemann a obtenu à la distillation des éthers benzoïque et succinique du benzhydrol, ou d'un mélange d'acide succinique et de benzhydrol, un hydrocarbure qui fondait à 209° auquel Linnemann donnait la formule $C^{13}H^{10}$ sans lui donner un nom défini.

Dix années plus tard, en 1873, M. Städel a fait connaître qu'il avait obtenu, à la distillation de la benzophénone avec de la poudre de zinc, trois hydrocarbures : le diphényléthane, le tétraphényléthylène et un hydrocarbure auquel il attribuait la formule

$$C^6H^5 . CH^2 . C^6H^4 — C^6H^4 . CH^2 . C^6H^5.$$

En réduisant la benzpinacone avec l'acide iodhydrique et le phosphore, M. Graebe a trouvé, en 1875, un hydrocarbure peu soluble dans l'alcool chaud, facilement soluble dans l'acide acétique cristallisé bouillant, dans la benzine et le toluène, et cristallisant en prismes fondant à 206°. Il l'a appelé tétraphényléthane et lui a attribué la formule

$$(C^6H^5)^2CH — CH(C^6H^5)^2.$$

En 1876, M. Zagoumenny a réduit le benzhydrol en tétraphényléthane à l'aide de l'acide chlorhydrique et du zinc. L'hydrocarbure obtenu par lui était identique à celui obtenu par Linnemann de l'acide succinique et du benzhydrol.

Le travail de Zagoumenny a conduit Städel à la conclusion que le troisième hydrocarbure obtenu par lui à la distillation de la benzophénone avec de la poudre de zinc était le tétraphényléthane.

En 1878, MM. Thörner et Zincke ont observé la formation du tétraphényléthane en réduisant la β-benzpinacoline $(C^6H^5)^3C . CO . C^6H^5$ avec l'acide iodhydrique et le phosphore. Ils lui ont donné pour formule $(C^6H^5)^3 . C . CH^2 . C^6H^5$ (tétraphényléthane dissymétrique) et ont trouvé qu'il était identique aux tétraphényléthanes obtenus par Graebe, Städel et Zagoumenny.

M. Engler, qui a obtenu le tétraphényléthane en chauffant du sulfure de benzophénone $(C^6H^5)^2CHS — SHC(C^6H^5)^2$ avec du cuivre, et du chlorure de benzhydrol avec du sodium, attribue au tétraphényléthane la formule symétrique.

En 1878, M. Städel est revenu, dans sa remarquable étude sur les kétones de la série

aromatique, sur les modes de formation du tétraphényléthane sans se prononcer définitivement pour ou contre la formule symétrique.

En 1880, MM. Friedel et Balsohn ont obtenu le tétraphényléthane (à point de fusion de 204° à 206°) en traitant avec du sodium et l'eau le tétraphényléthylène (à point de fusion de 214°) obtenu par l'échauffement du diphényléthane dibromé, dissous dans le toluène.

Enfin, M. Zagoumenny a démontré, en 1881, que le tétraphényléthane se forme aussi par la réaction du zinc, de l'acide acétique cristallisé et de l'acide chlorhydrique sur l'éther du benzhydrol.

Tous ces chimistes, tout en reconnaissant l'identité des tétraphénylétanes obtenus par les différentes réactions indiquées, ne sont pas d'accord sur la constitution du tétraphényléthane. En admettant l'identité de ces tétraphényléthanes, on ne peut expliquer, dans certains cas, leur formation que par le déplacement intramoléculaire des atomes. Mais dans deux de ces réactions, le tétraphényléthane se forme sans qu'un déplacement intramoléculaire des atomes ait lieu : ce sont celles du chlorure de benzhyrol et du sodium, et du tétraphényléthylène avec l'hydrogène.

f) *Identité des tétraphényléthanes obtenus autrement qu'à l'aide du chlorure d'aluminium. Constitution du tétraphényléthane.*

En rapprochant les modes de formation du tétraphényléthane, on trouve que les substances qui engendrent cet hydrocarbure peuvent être réduites en deux groupes principaux :

A. — *Substances qui renferment à la molécule deux fois moins d'atomes de carbone que le tétraphényléthane.*

a. Éther benzoïque du benzhydrol.
b_1. Éther succinique du benzydrol.
b_2. Acide succinique et benzhydrol.
c. Benzhydrol, acide acétique cristallisé avec zinc et acide chlorhydrique.
d. Benzhydroléther, acide acétique cristallisé avec zinc et acide chlorhydrique.
e. Chlorure de benzhydrol et sodium.
f. Benzophone avec poudre de zinc.

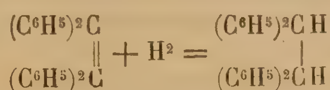
B. — *Substances qui renferment à la molécule autant d'atomes de carbone que le tétraphényléthane.*

a. Benzpinacone avec acide iodhydrique.
b. β-benzpinacoline avec acide iodhydrique.
c. Thiobenzpinacone et cuivre.
d. Tétraphényléthylène.

M. Anschütz a préparé le tétraphényléthane avec quelques-unes de ces substances en prenant toutes les précautions possibles pour s'assurer de la pureté du produit.

Les mensurations cristallographiques effectuées sur les tétraphényléthanes obtenus soit à l'aide du chlorure d'aluminium, soit sans l'intervention de ce dernier, ont établi la parfaite identité de tous ces hydrocarbures.

La formation du tétraphényléthane par le tétraphényléthylène doit donc être considérée comme indiquant catégoriquement la constitution symétrique de ce corps :



$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2C \\ \| \\ (C^6H^5)^2C\end{matrix} + H^2 = \begin{matrix}(C^6H^5)^2CH \\ | \\ (C^6H^5)^2CH\end{matrix}$$

Les recherches de M. Anschütz sur le tétraphényléthane peuvent par conséquent être résumées comme il suit :

Des deux tétraphényléthanes isomériques théoriquement possibles, on ne connaît, jusqu'ici, que l'un, et c'est le tétraphényléthane symétrique.

La scission du tétraphényléthane ayant lieu à l'oxydation concorde pleinement avec ce résultat obtenu synthétiquement. Le tétraphényléthane symétrique devrait fournir à l'oxydation deux molécules de benzophénone.

M. Anschütz relate l'expérience suivante :

0 gr. 5 de tétraphényléthane ont été dissous dans 120 grammes d'acide acétique cristallisé et décomposés avec 20 grammes d'acide sulfurique concentré. On a fait bouillir la solution en ajoutant, à petites portions, du bichromate de potasse. Des produits de la réaction on a retiré, après un traitement approprié, 0 gr. 50 de benzophénone.

0 gr. 50 de tétraphényléthane symétrique devaient fournir 0 gr. 54 de benzophénone. La même quantité de tétraphényléthane dissymétrique ne fournirait que 0 gr. 27 de benzophénone. Par conséquent, le résultat de l'oxydation du tétraphényléthane plaide aussi en faveur de la constitution symétrique de cet hydrocarbure.

En sortant du fait que tous les modes connus de formation du tétraphényléthane aboutissent au produit symétrique, on peut indiquer avec certitude les réactions dans lesquelles la formation du tétraphényléthane symétrique est accompagnée d'un déplacement intramoléculaire des atomes.

La première réaction de cette sorte est celle du tétrabromure d'acétylidène et de la benzine en présence du chlorure d'aluminium. On se demande si c'est le tétrabromure d'acétylidène qui se transforme en tétrabromure d'acétylène avant de donner naissance au tétraphényléthane symétrique, ou bien il se forme d'abord le tétraphényléthane dissymétrique qui, par une modification intramoléculaire, se change en tétraphényléthane symétrique. Eu égard à ce que, dans la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on n'a observé qu'une seule fois la formation du tétraphényléthane à côté de l'anthracène, et qu'au contraire le tétrabromure d'acétylidène n'engendre pas l'anthracène à côté du tétraphényléthane, on est porté à accepter la dernière hypothèse, c'est-à-dire que le tétrabromure d'acétylidène fournit, comme produit primaire de la réaction, le tétraphényléthane dissymétrique qui se transforme en tétraphényléthane symétrique.

La deuxième réaction dans laquelle la formation du tétraphényléthane est indubitablement accompagnée d'un déplacement intramoléculaire des atomes est celle de la β-benzpinacoline et de l'acide iodhydrique. Étant donné que la benzpinacone qui est transformée par l'acide iodhydrique en β-benzpinacoline, fournit aussi, avec le même réagent, le tétraphényléthane symétrique, il faut admettre que, dans cette réaction, un double déplacement intramoléculaire des atomes paraît avoir eu lieu.

III.

En passant en revue les réactions étudiées par M. Anschütz, nous voyons qu'il a opéré sur les quatre bromures suivants :

1) Dibromure d'acétylidène $CH^2 = CBr^2$.
2) Dibromure d'acétylène $CHBr = CHBr$.
3) Tétrabromure d'acétylidène $CH^2Br = CHBr^3$.
4) Tétrabromure d'acétylène $CHBr^2 = CHBr^2$.

Toute une série d'autres recherches a été entreprise soit pour expliquer les résultats de ces réactions, soit pour les généraliser. Au cours de ces recherches, ont été encore étudiés les trois bromures suivants :

5) β-dibromure de styrolène bromé $C^6H^5.CHBr - CBr^2$.
6) Bromure de stilbène $C^6H^5.CHBr - CHBr.C^6H^5$.
7) Dibromure de tolane $C^6H^5.CBr - CBr.C^6H^5$.

Dans ces trois composés, le nombre de groupes phényles et d'atomes de brome à la molécule est de quatre, et ils ont donné tous, avec la benzine et le chlorure d'aluminium, le tétraphényléthane symétrique.

Dans la réaction du tétrabromure d'acétylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium qui donne lieu à la formation du tétraphényléthane, et dans celle du tétrabromure d'acétylène qui donne lieu à la formation de l'anthracène, on a observé l'apparition de quelques produits accessoires. C'est surtout le diphényléthane dissymétrique que l'on trouvait parmi les produits de ces deux réactions, et que M. Silva a aussi obtenu par l'action du chlorure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

M. Anschütz a cru intéressant de répéter l'expérience de M. Silva en employant le dibromure d'éthylidène pour s'assurer s'il ne se forme pas, dans ce cas, l'anthracène et le tétraphényléthane à côté du diphényléthane dissymétrique, ce qui pourrait jusqu'à un certain point influer sur l'interprétation de la formation des deux premiers hydrocarbures, formation à laquelle donne lieu le tétrabromure d'acétylène ou d'acétylidène et la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

L'expérience de M. Silva a été étendue au toluène et au métaxylène.

DIBROMURE D'ÉTHYLIDÈNE ET DICHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE, BENZINE ET CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibromure d'éthylidène, benzine et chlorure d'aluminium.

Le dibromure d'éthylidène a été préparé d'après la méthode de Paterno et Pisati (1), par l'action du dibromure de phosphore trichloré sur l'aldéhyde.

30 grammes de dibromure d'éthylène ont été traités à la température ordinaire avec 40 à 50 grammes de chlorure d'aluminium. Après la séparation des composés aluminiques, la solution benzinique des produits de la réaction a laissé à la distillation un résidu qui se prenait en cristaux. Étant donné que M. Silva, qui employait le dichlorure d'éthylidène, n'a pas mentionné la formation d'un hydrocarbure solide, M. Anschütz a fait réagir le dichlorure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et a obtenu des quantités notables d'un hydrocarbure solide.

Après avoir séparé ce produit des matières sirupeuses qui y adhéraient, l'auteur l'a soumis à la distillation et en a obtenu tout d'abord le diphényléthane dissymétrique bouillant à 150° sous pression de 16 millimètres, et à 145° sous pression de 13 millimètres.

La portion bouillant plus bas a fourni à la distillation fractionnée l'éthylbenzine bouillant de 134° à 135°.

Comme on va le voir dans la suite, l'hydrocarbure solide en question était l'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.

Par conséquent, les produits de la réaction du dibromure ou du dichlorure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium sont :

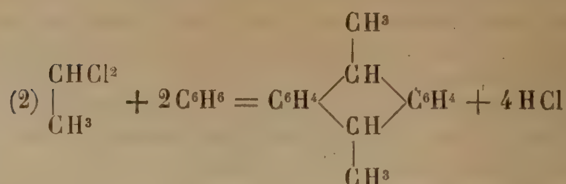
1) Éthylbenzine.
2) Diphényléthane dissymétrique.
3) Hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.

Sur l'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.

Les résultats des analyses de l'hydrure de diméthylanthracène symétrique ont fait croire à M. Anschütz que la formation de ce produit par la réaction du dichlorure ou du dibromure d'éthylidène en présence du chlorure d'aluminium peut être exprimée par l'équation :

---

(1) *Gazz. chim. ital.* t. 1, p. 596.



Suivant la nomenclature très rationnelle proposée par M. Bernthsen pour les dérivés de l'anthracène résultant de la substitution des atomes moyens de carbone, il faut désigner cet hydrure de diméthylanthracène par le nom d'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.

1) *Combinaison d'acide picrique et d'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.*

Cette combinaison s'obtient en mêlant des quantités égales d'hydrocarbure et d'acide picrique dissous tous les deux dans la benzine. Le picrate est soluble dans le sulfure de carbone et fond de 172° à 174° en se décomposant.

2) *Distillation de l'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique sur de la poudre de zinc portée à l'incandescence.*

Par cette opération, on obtient de l'*anthracène* qui, une fois recristallisé, fond à 213°.

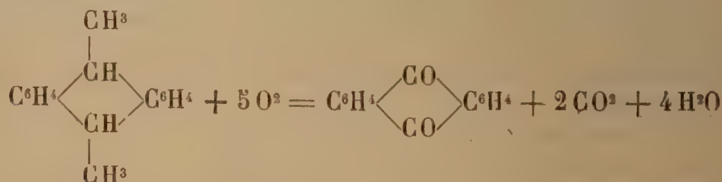
3) *Oxydation de l'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.*

A l'oxydation avec l'acide chromique dissous dans l'acide acétique cristallisé, l'hydrure de mésodiméthylanthracène se transforme en anthraquinone avec un rendement théorique.

0 gr. 5 d'hydrure de mésodiméthylanthracène ont été dissous dans 10 grammes d'acide acétique cristallisés et traités avec de l'acide chromique dissous dans le même produit. Les produits de la réaction ont été :

0 gr. 189 d'acide carbonique,
Et 0 gr. 456 d'anthraquinone.

D'après la formule :

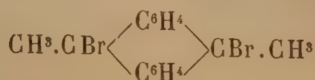


0 gr. 5 d'hydrure de mésodiméthylanthracène devraient fournir :

0 gr. 212 d'acide carbonique,
et 0 gr. 5 d'anthraquinone.

La constitution de cet hydrocarbure laisse prévoir la formation d'un grand nombre de produits d'oxydation.

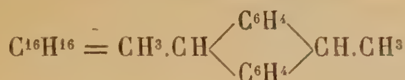
4) *Dibromure de mésodiméthylanthracène.*



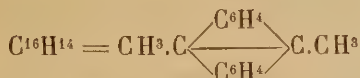
L'analyse de l'hydrure de mésodiméthylanthracène et son oxydation en anthraquinone font ressortir que ce corps renferme deux groupes méthyle qui sont fixés sur les deux

atomes de carbone se trouvant dans la position *méso*, attendu que ceux-ci proviennent de deux molécules de chlorure d'éthylidène.

Bien que les résultats des analyses élémentaires plaidassent en faveur de la formule :

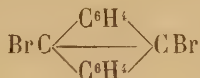


et contre la formule :



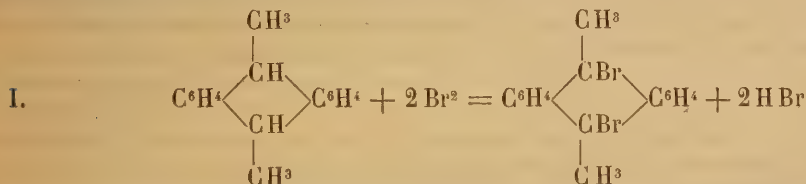
M. Auschütz a voulu confirmer par l'expérience la première de ces formules.

Ainsi que l'on sait, l'action du brome sur l'anthracène dissous dans le sulfure de carbone ou dans l'acide acétique cristallisé donne lieu à la formation du mésanthracène dibromé :

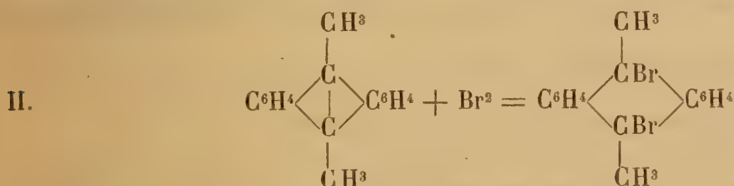


et de l'acide bromhydrique.

Si c'était l'hydrure de mésodiméthylanthracène formé par la benzine et le chlorure d'éthylidène qui donnât, dans les mêmes conditions, le dibromure, il faudrait admettre que la formation de ce dernier a lieu suivant l'équation :



Mais si ce dibromure provenait de l'anthracène lui-même, ce serait d'après l'équation suivante qu'aurait lieu sa formation :



En supposant que c'est l'hydrure de mésodiméthylantracène qui forme le dibromure, M. Anschütz a fait l'expérience dans les conditions indiquées par l'équation I, c'est-à-dire en employant, pour une molécule de cet hydrocarbure, deux molécules de brome, par conséquent 1 gr. 5 de brome pour 1 gramme d'hydrure de mésodiméthylanthracène.

Sans suivre l'auteur dans le détail de cette expérience, nous nous bornons à faire observer qu'il a obtenu 1.6 gramme d'un hydrocarbure bromé, au lieu de 1.76 gramme exigé par la théorie. L'auteur explique cette différence par le fait qu'une certaine quantité de brome est restée dans la solution mère. Du reste, les doutes suscités par cette différence ont pu être levés par une autre expérience qui a fourni des résultats précis et tout à fait concluants.

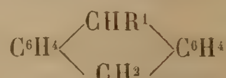
2 grammes d'hydrure de mésodiméthylanthracène ont été dissous dans de l'acide acétique cristallisé et traités avec 1.5 gramme de brome. Si la réaction suivait l'équation I, la même quantité de dibromure de mésodiméthylanthracène serait formée que dans le cas où 1 gramme seulement de cette substance a été employé. Mais si la réaction suivait

l'équation II, on obtiendrait le double de cette quantité. Il s'est trouvé que la réaction suivait l'équation I et qu'on a obtenu 1.45 gramme de bromure au lieu de 1.76 exigé par la théorie.

Ces expériences font ressortir que lorsque le brome réagit sur l'hydrure de mésodiméthylanthracène, la formation du bromure est accompagnée d'une séparation de deux molécules d'acide bromhydrique. L'oxydation du dibromure de mésodiméthylanthracène avec l'acide chromique dissous dans de l'acide acétique cristallisé a fourni la preuve que les atomes de brome se sont fixés sur les atomes de carbone se trouvant dans la position *méso*, le produit de cette oxydation étant l'anthraquinone à point d'ébullition de 273°, pure de brome.

Il est donc incontestable que l'hydrocarbure solide obtenu par l'action du chlorure ou du bromure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium est l'hydrure de mésodiméthylanthracène symétrique.

La formation de l'hydrule de mésodiméthylanthracène symétrique par le chlorure d'éthylidène, la benzine et le chlorure d'aluminium est très intéressante à bien des égards. On ne connait jusqu'ici que des hydrures d'anthracène dans lesquels *un* atome d'hydrogène dans la position *méso* est remplacé par un atome de carbone monovalent et qui ont, par conséquent, pour formule générale :



Ici appartiennent l'hydrure de phénylanthracène que M. Bayer a obtenu en réduisant le phényloxanthranol avec l'acide iodhydrique et le phosphore, et les hydrures homologues d'alkylanthracène obtenus par M. Liebermann des alxyloxanthranols par la même voie. Quant aux hydrures d'anthracène dans lesquels *deux* atomes d'hydrogène dans la position *méso* sont remplacés par deux groupes monovalents; la théorie en admet deux : le symétrique et le dissymétrique. La formation de l'hydrure mésodiméthylanthracène a fait connaître le premier et le plus simple des produits de substitution des hydrures de mésodialkylanthracène.

La réaction qui conduit à l'hydrure de mésodiméthylanthracène peut être variée de deux différentes manières que voici :

1° Par l'emploi d'autres chlorures d'aldéhyde et d'acétane à la place du chlorure d'éthylidène;

2° Par l'emploi d'hydrocarbures homologues de la benzine à la place de la benzine.

Ce n'est que dans la dernière voie qu'on a jusqu'ici opéré.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE, TOLUÈNE ET CHLORURE D'ALUMINIUM.

30 grammes de chlorure d'éthylidène ont été dissous dans 180 grammes de toluène et traités avec 15 à 20 grammes de chlorure d'aluminium.

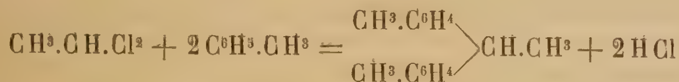
Après avoir été abandonnés pendant 12 heures, les produits de la réaction ont été traités comme d'ordinaire. Après la séparation du toluène, un liquide incolore passait à la distillation à 65° sous pression fortement diminuée. Le résidu résultant de la distillation a laissé déposer un hydrocarbure solide. La portion filtrée de cet hydrocarbure a donné, à la distillation sous pression diminuée, un liquide bouillant de 160 à 170°. Ces trois produits de la réaction ont été reconnus comme :

1° P.-éthylméthylbenzine :
2° P.-ditolyléthane dissymétrique;
3° Hydrure de tétraméthylanthracène symétrique.

P.-éthylméthylbenzine. — A juger par la formation de l'éthylbenzine par la réaction du chlorure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on pou-

vait s'attendre à ce que le liquide distillant à 65° sous pression diminuée fût un toluène éthylé. En effet, le liquide bouilli pendant deux jours avec du bichromate de potasse et l'acide sulfurique, a fourni une quantité notable d'acide térephtalique, ce qui prouve qu'il n'est autre chose que la p.-éthylméthylbenzine plus ou moins pure. Son point d'ébullition (160 à 163°) s'approche de celui trouvé pour la p.-éthylméthylbenzine par Fittig, Glinzer, Jannasch et Dieckmann.

Ditolyléthane. — La formation de ce produit qui est un homologue du diphényléthane dissymétrique peut être exprimée par l'équation



$$CH^3.CH.Cl^2 + 2\,C^6H^5.CH^3 = \begin{matrix} CH^3.C^6H^4 \\ CH^3.C^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH.CH^3 + 2\,HCl$$

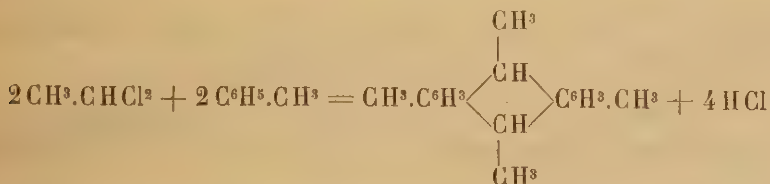
Ce ditolyléthane dissymétrique est identique au ditolyléthane obtenu par M. Fischer du paraldéhyde, du toluène et de l'acide sulfurique.

Par sa quantité, le ditolyléthane est le produit principal de la réaction du chlorure d'aluminium sur le toluène et sur le chlorure d'éthylidène. 30 grammes de ce dernier fournissent 17 à 20 grammes de ditolyléthane.

Hydrure de BB¹-diméthylmésodiméthylanthracène.

L'hydrure de tétraméthylanthracène se forme en quantité beaucoup moins considérable que l'hydrure de diméthylanthracène auquel il ressemble par ses propriétés. Il est soluble dans la benzine, moins soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'alcool. A l'état pur, il fond à la température de 170°5 à 171°.

Par analogie avec la formation de l'hydrure de diméthylanthracène, celle de l'hydrure de tétraméthylanthracène peut être représentée par l'équation :



$$2\,CH^3.CHCl^2 + 2\,C^6H^5.CH^3 = CH^3.C^6H^3\!<\!\begin{matrix} CH(CH^3) \\ CH(CH^3) \end{matrix}\!>\!C^6H^3.CH^3 + 4\,HCl$$

L'hydrure de tétraméthylanthracène se combine à l'acide picrique; chauffé avec de la poudre de zinc, il se transforme en diméthylanthracène ; il fournit, à l'oxydation, la quinone de ce diméthylanthracène, et avec le brome il forme le bromure de tétraméthylanthracène à côté de l'acide bromhydrique.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que dans l'hydrure de tétraméthylanthracène, deux groupes méthyle sont fixés sur les résidus benziniques et deux autres se trouvent sur les atomes de carbone dans la position *méso* et que c'est la formule symétrique qui lui convient. En conséquence, son nom rationnel serait : hydrure de BB_1-diméthylmésodiméthylanthracène. Nous abrégeons ce nom en hydrure de tétramétylanthracène.

1) *Combinaison d'acide picrique et d'hydrure de tétraméthylanthrancène.*

$$C^{18}H^{26}.C^6H^2(NO^2)^3OH.$$

En dissolvant l'hydrure de tétraméthylanthracène et l'acide picrique dans de la benzine, et en mêlant les deux solutions dans la proportion de 1 molécule d'acide pour 1 molécule d'hydrocarbure, on obtient le picrate de l'hydrure de tétraméthylanthracène sous forme de petites aiguilles brun rouge fondant à 165°. Cette combinaison est peu stable et se décompose déjà à l'air, et plus vite encore par l'action de l'alcool ou de l'eau.

2) *Distillation de l'hydrure de tétraméthylanthracène sur de la poudre de zinc portée à l'incandescence.*

0 gr. 5 d'hydrure de tétraméthylanthracène sont intimement mêlés avec 10 grammes de poudre de zinc et placés dans un tube contenant encore 10 grammes de poudre de zinc. En fermant le tube et en chauffant le zinc au rouge, on observe la sublimation d'un corps solide qui est, d'après ses propriétés, le diméthylanthracène.

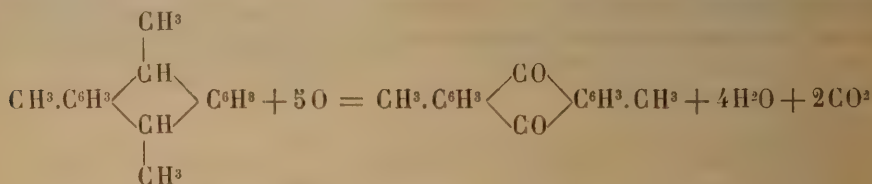
A l'oxydation avec l'acide chromique et l'acide acétique cristallisé, ce diméthylanthracène fournit la même quinone que l'hydrure de tétraméthylanthracène. Contre toute attente, il se trouve que le diméthylanthracène ainsi obtenu diffère en ce point du seul diméthylanthracène qui ait été jusqu'ici obtenu par l'action du tétrabromure d'acétylène, du chlorure de méthylène ou du chloroforme sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, étant absolument identique au diméthylanthracène à point de fusion de 224 à 225°, isolé par MM. Zincke et Wachendorff dans le goudron de houille.

Il est très probable que le diméthylanthracène provenant de l'hydrure de tétraméthylanthracène a les deux groupes méthyle partagés entre les deux noyaux benziniques.

3) *Oxydation de l'hydrure de tétraméthylanthrancène.*

0 gr. 5 d'hydrure de tétraméthylanthracène ont été oxydés avec autant d'acide chromique que le comportait la formation de l'acide anthraquinonedicarbonique.

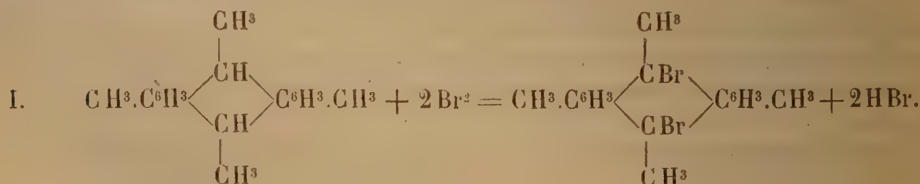
La température de la réaction n'ayant pas été assez élevée pour que cet acide se formât, on a obtenu un produit d'oxydation qui était insoluble dans les alcalis et pesait 0 gr. 48, tandis que l'équation

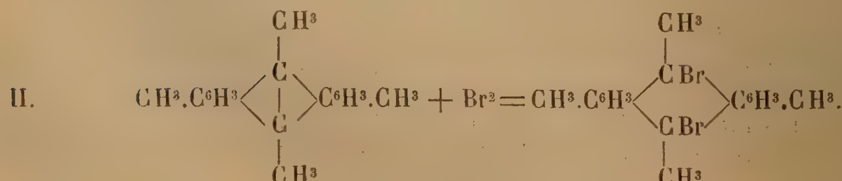


exige 0 gr. 5 de diméthylanthraquinone.

Dibromure de BB_1-diméthylmésodiméthylanthracène.

Les mêmes raisons qui avaient déterminé M. Anschütz à étudier l'action du brome sur l'hydrure de diméthylanthracène, l'ont aussi décidé à étudier l'action du brome sur l'hydrure de tétraméthylanthracène. On peut se représenter deux modes de formation de dibromure de tétraméthylanthracène suivant les équations





Les résultats des expériences ont démontré que c'est la première de ces équations que suit la formation du dibromure de tétraméthylanthracène.

En employant 1 gr. 5 de brome pour 1 gr. 12 d'hydrure de tétraméthylanthracène dissous dans de l'acide acétique cristallisé, M. Anschütz a obtenu 1 gr. 65 de bromure au lieu de 1 gr. 87 demandés par la théorie. A l'oxydation avec l'acide chromique dissous dans de l'acide acétique cristallisé, le dibromure de tétraméthylanthracène fournit le même diméthylanthraquinone qui est obtenu par l'oxydation de l'hydrure de tétraméthylanthracène. Par conséquent les deux atomes de brome se sont substitués aux deux atomes d'hydrogène qui se trouvaient dans la position *méso*. Le nom rationnel de ce bromure serait donc celui de bromure (ou dibromure) de BB_1-diméthylmésodiméthylanthracène, BB_1 indiquant que deux groupes méthyle sont fixés sur les deux noyaux benziniques de l'hydrure de l'anthracène.

Le bromure de tétraméthylanthracène cristallise en petites aiguilles jaunes, qui se décomposent à une température élevée sans fondre et sont insolubles dans la plupart des dissolvants connus.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE, M.-XYLÈNE ET CHLORURE D'ALUMINIUM.

Les expériences avec le chlorure d'aluminium, le m.-xylène et le chlorure d'éthylidène ont été conduites de la même façon que les expériences analogues avec la benzine et le toluène.

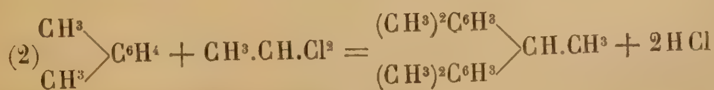
M. Anschütz n'a pas réussi à obtenir un hydrocarbure solide en faisant réagir le chlorure d'éthylidène sur le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium quelles que fussent les conditions des expériences. Il restait toujours, après la séparation des corps liquides de la réaction, un corps résineux qui, étant dissous ou soumis à la distillation, fonrnissait toujours des masses visqueuses.

Il en résulte que la réaction du chlorure d'éthylidène sur le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium ne donne pas lieu à la formation d'un hydrocarbure homologue des hydrures de di- et tétraméthylanthracène. Par contre, cette réaction engendre l'homologue de l'éthylbenzine et de l'éthyltoluène, l'éthyl-m.-xylène, et celui du diphényléthane et du ditolyléthane, le ditylyléthane.

Ethyl-m.-xylène. — A la distillation, sous pression diminuée, des produits de la réaction du chlorure d'éthylidène sur le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium il passe tout d'abord, entre 70° et 90° et sous pression de 11 millimètres, un liquide limpide et incolore qui bout sous pression ordinaire, à 186°. Sa densité est de 0.8686. Cet hydrocarbure est l'éthyl-m.-xylène. Son point d'ébullition et sa densité s'accordent parfaitement avec le point d'ébullition et la densité des deux éthyldiméthylbenzines (éthylxylènes) connus.

L'éthyl-m.-xylène obtenu par M. Anschütz a été transformé en un acide solide par l'ébullition pendant plusieurs jours avec de l'acide nitrique étendu (1 volume d'acide nitrique fumant rouge pour 3 volumes d'eau).

Dixylyléthane. — En continuant la distillation des produits de la réaction du chlorure d'éthylidène sur le m.-xylène après la séparation de l'éthylxylène, le contenu du ballon commence à bouillir encore une fois vers 169° et un liquide jaune passe entre 169 et 173° qui bout sous pression ordinaire de 323 à 325° et à une densité de 0.966. Les propriétés de ce corps accusent le dixylyléthane qui se forme évidemment d'après l'équation

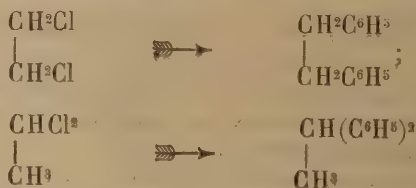


$$(2)\,{}^{CH^3}_{CH^3}\!\!>C^6H^4 + CH^3.CH.Cl^2 = {}^{(CH^3)^2C^6H^3}_{(CH^3)^2C^6H^3}\!\!>CH.CH^3 + 2\,HCl$$

Le tableau suivant montre les différents hydrocarbures qui résultent de la réaction du chlorure d'éthylidène sur la benzine, le toluène et le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium.

SUBSTANCES EMPLOYÉES.	PRODUITS DE LA RÉACTION.		
Chlorure d'éthylidène et	Hydrocarbures de la série de benzines.	Hydrocarbures de la série de diphényléthanes.	Hydrocarbures de la série d'hydrures d'anthracène.
Benzine.............	Éthylbenzine.	Diphényléthane dissymét.	Hydrure de diméthylanthracène.
Toluène.............	[1, 4] - éthyltoluène.	Ditolyléthane dissymét.	Hydrure de tétraméthylanthracène.
M-xylène.	[1, 3, 4] - éthylxylène.	Dixylyléthane dissym.	

Les diphényléthanes obtenus de la benzine et du chlorure d'aluminium par la substitution des groupes phényle aux atomes de chlore dans les éthanes bichlorés renferment les groupes phényle dans la même position dans laquelle se trouvaient les atomes de chlore :



$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^2C^6H^5 \\ | \\ CH^2C^6H^5 \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CHCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH(C^6H^5)^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}.$$

Comme produits intermédiaires de la réaction on pourrait admettre les combinaisons dans lesquelles un atome d'halogène des éthanes bichlorés est remplacé par un groupe phényle. On connaît bien des substances de cette sorte. On obtient par exemple le chlorure de phényléthylène $C^6H^5 . CH^2 . CH^2Cl$ en faisant réagir à chaud le chlore sur l'éthylbenzine ou le phényléthane; en faisant réagir dans les mêmes conditions le brome, on obtient le bromure de phényléthylidène $C^6H^5CHBr . CH^3$.

Pour compléter les recherches que nous venons de relater, M. Anschütz a cru intéressant d'étudier le comportement de ces deux substances (le chlorure de phényléthylène et le bromure de phényléthylidène) avec la benzine et le chlorure d'aluminium.

Bromure de phényléthylidène, benzine et chlorure d'aluminium.

La réaction de bromure de phényléthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium ne suit qu'en partie l'équation

$$C^6H^5 . CHBr\,CH^3 + C^6H^6 = (C^6H^5)^2 . CH . CH^3 + HBr.$$

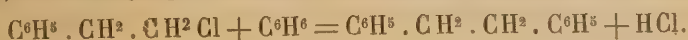
D'une part, qu'on opère avec ou sans addition de sulfure de carbone, il ne se forme que des petites quantités de diphényléthane dissymétrique. D'autre part, on obtient toujours des quantités notables de produits résineux, dont on ne peut tirer aucune substance cristallisable. Tout un autre caractère revêt cette réaction lorsqu'on emploie le chlorure de phénylétyhlène à la place du bromure de phényléthylidène.

Chlorure de phényléthylène, benzine et chlorure d'aluminium.

Le chlorure de phényléthylène a été préparé d'après la méthode de Fittig et Kiesow (1) en faisant passer du chlore sec dans l'éthybenzine bouillante.

(1) *Liebig's Annalen*, t. 156, p. 246.

10 grammes de chlorure de phényléthylène ont été dissous dans 80 grammes de benzine et 20 grammes de sulfure de carbone et additionnés de 10 grammes de chlorure d'aluminium. Les produits de la réaction ont été traités comme à l'ordinaire, le résidu de la dissolution de ceux-ci dans la benzine et le sulfure de carbone a fourni, à la distillation, du *dibenzyle* pur bouillant à 52° qui se forme suivant l'équation



$$C^6H^5 . CH^2 . CH^2Cl + C^6H^6 = C^6H^5 . CH^2 . CH^2 . C^6H^5 + HCl.$$

La formation de quantités considérables de diphényléthane dissymétrique par l'action du chlorure d'aluminium sur le tétrabromure d'acétylène ou le tétrabromure d'acétylidène et la benzine, indique que les deux tétrabrométhanes sont facilement scindés par le chlorure d'aluminium et qu'ils se transforment, à ce qu'il paraît, tous les deux en grande partie en bromure d'éthylidène.

Dans ces réactions peuvent se former, comme produits intermédiaires, l'éthylène tribromé et le tribromure de vinyle par lesquels on pourrait arriver au triphényléthane.

De deux triphényléthanes isomériques prévus par la théorie, on ne connaît jusqu'ici aucun. En espérant trouver l'un de ces triphényléthanes parmi les produits des tétrabrométhanes, M. Anschütz a entrepris l'étude des produits de la réaction du chlorure d'aluminium sur la benzine et l'éthylène tribromé, la benzine et le tribromure de vinyle, la benzine et le bromure de styrolène. Ces substances devraient fournir l'un et même triphényléthane. Disons à l'avance qu'aucune de celles-ci n'a fourni le triphényléthane cherché.

Pour interpréter les résultats obtenus avec le tribromure de vinyle, il a fallu étudier l'action du chlorure d'aluminium sur la benzine et le bromure de vinyle. Par conséquent, cette série d'expériences entreprise par M. Anschütz comprend les substances suivantes :

1. Bromure de vinyle $CH^2 . CHBr$.
2. Tribromure de vinyle $CH^2Br . CHBr^2$.
3. Ethylène tribromé $CHBr . CBr^2$.
4. Bromure de styrolène $C^1Br , CBr . C^6H^5$.

Bromure de vinyle, benzine et chlorure d'aluminium.

400 à 500 grammes de benzine et 50 grammes de bromure de vinyle ont été traités avec 30 grammes de chlorure d'aluminium. Après la séparation des combinaisons aluminiques, les produits de la réaction ont été dissous dans la benzine et ont donné les substances suivantes :

1. Styrolène $C^6H^5 . CH . CH^2$.
2. Ethylbenzine $C^6H^5 . C^2H^5$.
3. Diphényléthane dissymétrique $CH . C(C^6H^5)^2$.
4. Hydrure de diméthylanthracène $C^6H^4 . CH^3 . CH . CH . CH^3 . C^6H^4$.

Le styrolène, corps phénylé qui correspond directement au bromure de vinyle, s'obtient en quantité très peu considérable, et il a fallu effectuer plusieurs réactions pour recueillir quelques grammes d'un liquide clair bouillant vers 143° ou 146°. Dissous dans le chloroforme et traité avec une quantité calculée de brome, le liquide a fourni des cristaux de dibromure de styrolène fondant vers 68° ou 69°.

L'éthylbenzine, qui est le produit de réduction du styrolène, a été aussi obtenue en très petite quantité. Six expériences dans lesquelles il avait été employé 180 grammes de bromure de vinyle ont donné 13 grammes d'éthylbenzine bouillant vers 134°.

Le produit liquide de la réaction distillant vers 150° se prenait presque toujours en cristaux en refroidissant. Le liquide séparé des cristaux s'est trouvé être du diphényléthane dissymétrique presque pur. Dans un cas, 50 grammes de bromure de vinyle ont

fourni 46 grammes de diphényléthane. Mais, en général 30 grammes de bromure de vinyle fournissaient 15 à 20 grammes de diphényléthane.

Les cristaux ci-dessus mentionnés n'étaient autre chose que de l'hydrure de diméthylanthracène fondant de 181° à 181,5°. Dans différentes expériences avec le bromure de vinyle on a recueilli des qnantités notables de ce corps curieux qui a été trouvé absolument identique à l'hydrure de diméthylanthracène obtenu du bromure d'éthylidène ou du chlorure d'éthylidène.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que le bromure de vinyle fixe très facilement, dans les conditions indiquées, l'acide bromhydrique, et se transforme en bromure d'éthylidène, de sorte que les produits de la réaction de ce dernier ont le pas sur ceux du bromure de vinyle.

L'addition d'acide bromhydrique au bromure de vinyle s'effectue dans une seule voie, en donnant lieu à la formation du bromure d'éthylidène. Quant à son isomère, le bromure d'éthylène, aucun hydrocarbure n'a été trouvé parmi les produits de la réaction dont l'origine remontât à la formation intermédiaire de ce bromure.

Du reste, les résultats de ces expériences tiennent beaucoup aux conditions dans lesquelles s'effectuent les réactions.

Tribromure de vinyle, benzine et chlorure d'aluminium.

50 grammes de tribromure de vinyle ont été dissous dans 400 grammes de benzine et additionnés de 25 à 30 grammes de chlorure d'aluminium.

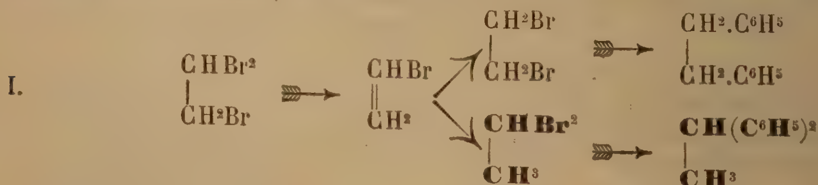
Après la séparation des combinaisons aluminiques, les produits de la réaction ont été dissous dans la benzine. Soumise à la distillation, la solution benzinique a laissé passer, entre 145° et 148°, de la *benzine bromée* qui, traitée avec le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, a fourni la m.-p.-dinitrobenzine fondant vers 72°.

Le résidu de la distillation qui s'était presque complètement solidifié en refroidissant a été soumis à la distillation sous pression diminuée. On en a obtenu du *dibenzyle* et du *diphényléthane* dissymétrique.

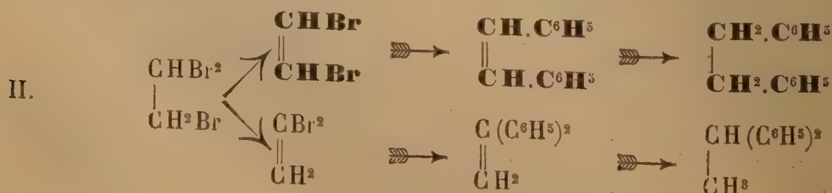
La formation de la benzine bromée indique que le tribromure de vinyle se transforme facilement, avec perte de brome, en bromure de vinyle.

Si l'on cherche à se faire une idée de la manière dont le tribromure de vinyle pourrait donner naissance aux deux diphényléthanes isomériques, on a à envisager deux probabilités :

1) Le bromure de vinyle provenant du tribromure pourrait fournir, par l'addition d'acide bromhydrique, les *deux* dibrométhanes, et par ceux-ci, les deux diphényléthanes comme le fait voir le schéma I.



2) Le tribromure de vinyle pourrait aussi donner naissance, par la perte d'acide bromhydrique, aux deux étylènes dibromés isomériques ou bien aux hydrocarbures saturés correspondants, c'est-à-dire aux deux diphényléthanes. Cette réaction peut être exprimée par le setème

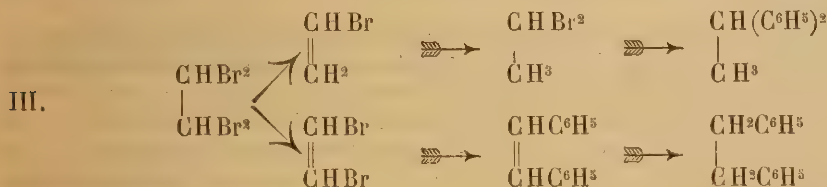


Comme nous l'avons vu plus haut, l'expérience avec le bromure de vinyle a démontré qu'en présence du chlorure d'aluminium, l'addition d'acide bromhydrique s'y effectue dans une seule voie, c'est-à-dire qu'il se forme le bromure d'éthylidène et non le bromure d'étylène. Par conséquent, ce n'est que la deuxième partie du schéma I (insérée en caractères gras) qui peut servir à expliquer la réaction du tribromure de vinyle. Elle représente le mode de formation du diphényléthane dissymétrique en admettant la formation intermédiaire du bromure de vinyle.

Il en est de même du schéma II. Nous avons vu que le bromure d'acéthylidène donne naissance non au diphényléthane dissymétrique, mais au diphényléthylène dissymétrique, tandis que le bromure d'acétylène fournit, avec la benzine et le chlorure d'aluminium, à la place du stilbène, son produit de réduction, le dibenzyle. Le fait que le tribromure de vinyle aboutit au dibenzyle doit donc être attribué à ce que ce tribromure se transforme, par la perte d'acide bromhydrique, en bromure d'acétylène, et celui-ci donne naissance au dibenzyle. D'autre part, il en résulte que, par la perte d'acide bromhydrique, le tribromure de vinyle forme le bromure d'acétylène et non le bromure d'acétylidène.

En combinant les deux parties des schémas I et II (insérées en caractères gras) qui paraissent expliquer la réaction qui nous intéresse, nous aurions un schéma général de la marche de la réaction du tribromure de vinyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium :

III.



Ethylène tribromé, benzine et chlorure d'aluminium.

M. Anschütz a fait réagir 50 grammes de chlorure d'aluminium sur 40 grammes de tribrométhylène mêlés avec 400 grammes de benzine.

Les produits de la réaction dissous dans la benzine ont fourni, à la distillation sous pression de 14 millimètres, un peu de tribrométhylène inaltéré (entre 70° et 80°) et, comme produit principal de la réaction, le *diphényléthylène* dissymétrique (entre 150° et 180°).

Après la séparation du diphényléthylène, on a continué la distillation et on a obtenu vers 350° une substance résineuse en même temps que le résidu s'est carbonisé. La portion distillée a été reprise par la benzine et a laissé déposer des cristaux de *triphénylméthane* dont il a été facile d'établir l'identité.

On voit que le tribrométhylène n'a pas donné naissance au triphényléthylène correspondant ou au triphényléthane ; mais, comme le tribromuré de vinyle, il s'est transformé, par la perte de brome, en acétylène bromé, et ce dernier s'est transformé à son tour, par l'addition d'acide bromhydrique, en bromure d'acétylidène. C'est ce bromure qui forme le diphényléthylène dissymétrique

La formation du triphénylméthane est bien plus difficile à expliquer.

Il est certain que, dans le tribrométhylène, les deux carbones de l'éthylène se disloquent avant que la formation du triphénylméthane ait lieu.

Mais on manque de données pour juger si c'est par l'action du chlorure d'aluminium que se produit cette dislocation, et le triphénylméthane est engendré par le bromoforme qui est un produit intermédiaire de la réaction, ou si le triphényléthane est un produit

de décomposition d'un éthane polyphénylé, décomposition qui est due à l'action du chlorure d'aluminium ou à l'action de la température élevée nécessaire à la distillation.

Bromure de styrolène, benzine et chlorure d'aluminium.

5 grammes de bromure de styrolène ont été dissous dans un mélange de 40 grammes de benzine et de 10 grammes de sulfure de carbone et additionnés de 5 grammes de chlorure d'aluminium. Les produits de la réaction ont fourni du *dibenzyle*. On voit que cette réaction n'a pas donné lieu à la formation du triphényléthane. Il est vraisemblable que, par la perte d'acide bromhydrique, le bromure de styrolène se soit transformé en β-styrolène bromé $C^6H^5 . CH = CHBr$, lequel a donné à la place du stilbène son produit de réduction, le dibenzyle.

Il résulte des expériences décrites dans le chapitre III de cet article que les deux éthanes tétrabromés fournissent, avec la benzine et en présence du chlorure d'aluminium, le bromure d'éthylidène qui donne naissance au diphényléthane dissymétrique, tandis que l'anthracène et le tétraphényléthane doivent être considérés comme produits primaires de la réaction.

CONCLUSIONS.

Les résultats des recherches entreprises par M. Anschütz (1) peuvent donc être résumées ainsi qu'il suit :

1) Le dibenzyle et le diphényléthylène dissymétrique résultant de la réaction des dibrométylènes isomériques sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, se forment sans qu'un déplacement intramoléculaire des atomes ait lieu, et ont, par conséquent la même constitution que les dibrométhylènes dont ils proviennent.

2) La synthèse de l'anthracène réalisée à l'aide du tétrabromure d'acétylène, de la benzine et du chlorure d'aluminium rend très probable l'hypothèse que, dans l'anthracène, les deux atomes de carbone se trouvant dans la position *méso* sont liés l'un à l'autre.

3) Le diméthylanthracène fondant à 225° pouvant aussi être obtenu par la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, il faut admettre qu'il a les deux groupes méthyle fixés sur les noyaux benziniques.

4) Le chlorure d'aluminium possède non seulement la capacité de scinder les chaînes latérales des méthylbenzines et des éthylbenzines, mais il détermine encore la migration des chaînes scindées de l'une molécule de l'hydrocarbure sur une autre. Dans cette migration, les mêmes méthylbenzines peuvent se former par l'addition de groupes méthyle aux benzines moins métylées, qui se forment par la perte de ces groupes dans les benzines plus méthylées.

5) Le tétraphényléthane obtenu synthétiquement par la réaction du bromure de β-styrolène, du bromure de stilbène, ou du bromure de tolane sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, est identique, au point de vue cristallographique, au tétraphényléthane obtenu de l'acide succinique et du benzhydrol, du chlorure de benzhydrol, du benzhydrol, de la benzophénone, de la β-benzpinacoline et du tétraphényléthylène. On ne connaît, par conséquent, jusqu'ici, que l'un des deux tétraphényléthanes isomériques théoriquement possibles, qui est le tétraphényléthane symétrique, en raison de sa formation par le tétraphényléthylène.

6) La séparation de brome dans les tétrabrométhanes et le tribromure de vinyle traités par le chlorure d'aluminium en présence de la benzine est prouvée indirectement par la présence de la benzine bromée parmi les produits de la réaction.

7) Par la réaction du bromure d'éthylidène, du chlorure d'éthylidène et du bromure de vinyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient synthétiquement, à côté de l'éthylbenzine et du diphényléthane dissymétrique, l'hydrure de méso-

(1) Voir son Mémoire *Liebig's Annalen der Chemie* (235, 1, 2 et 3. — 1886, août et septembre).

diméthylanthracène. Le chlorure d'éthylidène, le toluène et le chlorure d'aluminium ont fourni, à côté de l'éthyltoluène et du ditolyléthane dissymétrique, l'hydrure de tétraméthylanthracène.

Par l'échauffement de ce dernier avec de la poudre de zinc, on obtient un diméthylanthracène qui diffère du diméthylanthracène connu.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

L'ACIDE SALICYLIQUE.

(*Séance du* 28 *décembre* 1886.)

Rapport sur l'emploi de l'acide salicylique et de ses dérivés dans les substances alimentaires, fait au nom d'une commission composée de MM. Berthelot, président; Bergeron, Th. Roussel, H. Guéneau de Mussy, Lagneau, Proust, Léon Colin, Brouardel, Em. Besnier, Gallard et Vallin, rapporteur.

Depuis le jour où Kolbe a signalé l'action antiputride de l'acide salicylique, un certain nombre de commerçants et d'industriels ont eu recours à ce composé chimique pour retarder la fermentation des substances alimentaires facilement altérables. D'abord limité à la conservation des vins de qualité inférieure, l'emploi de l'acide salicylique s'est étendu à la bière, aux sirops, au jus de fruits et de légumes, au beurre, à la viande, au gibier, au poisson, etc. Devant cette menace d'invasion de l'acide salicylique dans l'alimentation publique, le Comité consultatif d'hygiène s'alarme; en 1877, en 1880, en 1882, en 1883, en 1885, il déclare suspects les aliments et les boissons salicylés, et propose d'en interdire la vente. La prohibition est prononcée à la suite de la circulaire ministérielle du 7 février 1881, renouvelée le 7 juin 1883. Un certain nombre d'industriels et de commerçants protestent contre les arrêtés préfectoraux. Beaucoup d'autres et souvent les chambres syndicales en demandent l'application rigoureuse, les médecins eux-mêmes sont divisés. Pendant ce temps la justice reste indécise, des jugements contradictoires sont rendus, et l'arrêté de prohibition tombe à l'état de lettre morte. C'est à ce moment que le Comité consultatif d'hygiène demande lui-même au ministre du commerce de prendre l'avis de l'Académie de médecine, et c'est ainsi, Messieurs, que vous êtes appelés à trancher l'une des questions d'hygiène sur lesquelles il s'est fait le plus d'agitation en ces dernières années.

Voici, au surplus, la lettre que M. le ministre du commerce adressait, le 18 juillet 1885, à M. le secrétaire perpétuel de l'Académie de médecine :

« Monsieur le secrétaire perpétuel,

« Depuis longtemps l'attention de l'administration a été appelée sur la question du « salicylage des substances alimentaires.

« Le Comité consultatif d'hygiène publique de France, invité à examiner cette « question, a émis à diverses reprises l'avis qu'on doit considérer comme suspecte « toute substance alimentaire solide ou toute boisson contenant une quantité quel- « conque d'acide salicylique ou l'un de ses dérivés, et qu'il y a lieu d'en interdire la « vente.

« En vertu de cet avis qui lui parut fondé, l'Administration invita les Préfets à « prendre des arrêtés dans leurs départements respectifs, pour interdire la vente de « toute substance alimentaire, liquide ou solide, contenant une quantité quelconque « d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés.

« Cette mesure ayant suscité de vives réclamations, et des divergences d'opinions « s'étant produites à cet égard aussi bien parmi les savants que devant les tribunaux, « l'un de mes prédécesseurs pensa qu'il convenait de soumettre de nouveau la question « à l'examen du Comité consultatif d'hygiène publique.

« Après s'être livré à une nouvelle étude de la question, le Comité, dans sa séance « du 29 juin dernier (1885), a adopté les conclusions d'un rapport tendant à demander « d'interdire la vente de toute substance solide et de toute boisson contenant une « quantité quelconque d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés.

« Le Comité ayant en même temps exprimé le désir que cette question fût portée « devant l'Académie de médecine, j'ai l'honneur de vous adresser les divers rapports du « Comité, et je vous prie de soumettre aux délibérations de l'Académie la question « de l'emploi de l'acide salicylique et de ses dérivés dans les substances alimentaires.

« J'attacherais du prix à recevoir dans un délai assez prompt l'avis de l'Académie.

« Recevez, etc.

« *Le Ministre du commerce*,

« (Signé) : PIERRE LEGRAND. »

A la suite de cette lettre, une commission fut nommée, composée de tous les membres de la section d'hygiène, de médecine légale et de police sanitaire, et en outre de M. Berthelot, qui, dans une séance préparatoire, en fut nommé le président. Cette commission s'est réunie le 5 octobre dernier, et, après des échanges d'observations, elle m'a fait l'honneur de me nommer rapporteur ; c'est à ce titre que je viens aujourd'hui vous présenter ses conclusions motivées.

Je ne m'attarderai pas, Messieurs, à un exposé historique plus étendu ; il faut laisser de côté les questions irritantes. Nous n'avons tous ici qu'un désir et qu'un but : sauvegarder la santé publique, tout en ménageant les intérêts du commerce. C'est donc sans parti pris, et avec un vif désir de modération, que nous allons étudier l'emploi de l'acide salicylique dans l'alimentation journalière.

Trois points sont à examiner :

1° Des doses modérées d'acide salicylique, continuées pendant des mois et des années, peuvent-elles amener des troubles de la santé des individus ? c'est la question physiologique et médicale.

2° Est-il possible de tolérer l'emploi de l'acide salicylique dans l'alimentation publique, jusqu'à une certaine dose maximum qu'on ne devra pas dépasser sous peine de délit ? c'est la question d'hygiène et de police médicale.

3° Quelle est sur ce point la législation sanitaire des différents pays ? Quelle est l'opinion des chambres de commerce et des représentants autorisés de l'industrie ? C'est la question de jurisprudence comparée.

I. DES TROUBLES DE LA SANTÉ CAUSÉS PAR L'ACIDE SALICYLIQUE. — Lorsqu'on administre à un malade plusieurs grammes d'acide salicylique, l'on voit généralement survenir, dans les vingt-quatre heures, des vertiges, des bourdonnements d'oreilles, de la surdité, de la céphalalgie, des nausées, des vomissements, des sueurs, et parfois la tendance au collapsus ; c'est l'ivresse salicylique, comparable à l'ivresse quinique. Toutefois, chez beaucoup de malades, en particulier dans les cas de rhumatisme articulaire aigu, de fièvre typhoïde, etc., ces doses peuvent être continuées pendant plusieurs semaines sans causer d'accidents sérieux d'intoxication. On a cru pouvoir tirer de ces faits, d'observation journalière, un argument sérieux en faveur de l'innocuité de l'acide salicylique introduit dans l'alimentation. Mais on ne peut comparer la tolérance d'un malade qui a la fièvre, qui est à la diète, qui ne quitte pas son lit, avec ce qui se passerait chez un individu sain, continuant à faire plusieurs repas par jour, et se livrant à des occupations actives. Sauf d'assez rares exceptions, il y a incompatibilité entre l'emploi de ce médicament à doses pleines et la continuation du régime normal. De même, on arrive aisément à faire tolérer plusieurs décigrammes d'émétique par jour à

un malade atteint de rhumatisme articulaire aigu ou de pneumonie et que l'on tient à une diète sévère; une dose d'un grain amènerait la révolte de l'estomac chez l'homme bien portant qui voudrait en même temps continuer à se nourrir.

L'état morbide facilite lui-même la tolérance pour beaucoup de médicaments. C'est un fait classique pour l'opium; un malade brûlé par une fièvre intense supporte impunément des doses très élevées de digitale. Certains médecins ont observé que des syphilitiques, en pleine évolution d'accidents, peuvent supporter des doses considérables d'iodure de potassium qu'ils sont incapables de tolérer dès que la guérison relative est obtenue.

Donc, de ce qu'un médicament peut être employé avec profit, même à haute dose et pendant longtemps, chez des malades, il ne faut pas en conclure que cette substance peut être impunément introduite dans l'alimentation journalière des gens bien portants.

D'ailleurs, depuis que l'emploi thérapeutique de l'acide salicylique s'est généralisé, l'expérience clinique a montré qu'un assez grand nombre de sujets en tolèrent mal des doses même modérées, soit par le fait d'une sorte *d'idiosyncrasie*, soit comme conséquence d'*états morbides* qui constituent de véritables contre-indications à l'administration de ce médicament.

La bibliographie médicale commence à être riche en cas de ce genre. Ici, c'est une femme chez qui, à trois reprises différentes, les premières doses d'acide salicylique déterminent des frissons, des vomissements, de l'œdème des paupières, le gonflement de la face, une sensation très pénible de brûlure sur toute l'étendue des téguments, des taches violacées et une éruption bulleuse de la peau et de la muqueuse buccale (1); ailleurs on signale de l'urticaire (2), des éruptions scarlatiniformes (3), le délire et des troubles nerveux convulsifs (4), des céphalalgies violentes accompagnées de vomissements (5). Parfois la dose ingérée n'atteignait pas un gramme. Il y a là une grande analogie avec ce qu'on observe dans l'administration de beaucoup d'autres médicaments et en particulier de l'iodure de potassium.

Ces faits, dira-t-on, sont exceptionnels. Mais qu'on veuille bien considérer que, sur mille personnes, il n'y en a qu'un très petit nombre qui aient eu jusqu'ici l'occasion d'absorber volontairemeut au moins, de l'acide salicylique et par conséquent d'éprouver leur sensibilité à cet agent thérapeutique. Le jour où toute la population d'un pays serait exposée, par une immense expérience, à ingérer journellement de l'acide salicylique avec ses aliments, il est probable que beaucoup d'idiosyncraties de ce genre viendraient à se révéler; leur fréquence serait peut-être autrement grande qu'on ne le suppose aujourd'hui.

A côté de ces cas inexpliqués d'intolérance chez les sujets bien portants, il en est d'autres qu'on observe sur une catégorie très nombreuse de valétudinaires, de personnes atteintes de maladies chroniques, de lésions dont parfois elles ne soupçonnent pas l'existence, et qui, avec une santé relative, continuent à vivre de la vie commune. Il ne s'agit plus ici de cas isolés, mais de faits observables sur une partie de la population. Il y a trois groupes de sujets chez qui l'emploi de l'acide salicylique est dangereux ou nuisible : *ceux dont les reins sont malades*, *les vieillards*, *les dyspeptiques*.

Gutler, M. Germain Sée ici même en 1877, la plupart des cliniciens français et étrangers, ont signalé le danger que fait courir l'administration de l'acide salicylique chez les personnes atteintes de maladies du rein, en particulier d'albuminurie. La contre-indication est formelle, tout le monde le reconnaît aujourd'hui ; un certain nombre de cas de mort observés au début de cette médication chez les rhumatisants

---

(1) Rosenberg, *Deutsche med. Woch.* 1886 et *Archives de médecine*, octobre 1886, p. 448.
(2) Leute, *Congrès de Tubingen*, 1878.
(3) Fremdenberg, *Berliner Klin. Woch.*, 1878.
(4) Brouardel et A. Siredey, *Recueil des travaux du comité consultatif d'hygiène.*
(5) Brouardel et Barth, Dubrisay, Hutinel ; même *Recueil*, et observations inédites.

traités par l'acide salicylique à haute dose pourraient bien avoir été la conséquence d'une lésion rénale méconnue.

Quand le rein fonctionne bien, l'acide salicylique commence à s'éliminer au bout de moins d'un quart d'heure; à mesure que le champ urinaire se rétrécit, l'élimination se ralentit, le médicament s'accumule dans le sang. Ici la dose primitive importe peu, puisque le retard de l'élimination sur l'ingestion l'augmentera indéfiniment; même avec des doses faibles, mais journalières et continues, c'est une simple question de temps, les accidents d'intoxication peuvent éclater brusquement.

C'est probablement en raison de la fréquence des altérations rénales chez les cardiaques et les vieillards, que les uns et les autres supportent mal les préparations salicylées. Les expériences de MM. Bouchard et Chauvet, de notre collègue M. Brouardel, ont montré que chez les vieillards, et en général après soixante ans, la coloration violette de l'urine salicylée traitée par le perchlorure de fer ne se manifeste qu'au bout de vingt-quatre heures, une fois même au bout de quatre jours (Brouardel), et qu'elle se retrouve encore six jours après qu'on a cessé l'administration du médicament; chez les sujets jeunes au contraire, chez ceux dont le rein fonctionne activement, la réaction se produit à la dixième minute après la première dose; elle disparaît de vingt-quatre à quarante-huit heures après la dernière. Au sein de la commission, M. Besnier a énoncé cette proposition qu'il faut être très réservé dans l'emploi de l'acide salicylique chez les personnes âgées de plus de cinquante ans, et cette opinion a été partagée par tous ceux à qui une longue pratique a donné une grande expérience clinique.

Mais c'est surtout chez les dyspeptiques que les préparations salicylées sont mal supportées; certains d'entre eux, à la fois goutteux et rhumatisants, ne peuvent en tolérer quelques décigrammes. Des faits de ce genre ont été fréquemment observés par plusieurs membres de la commission.

M. Berthelot s'est demandé si cette intolérance des dyspeptiques pour les préparations salicylées ne dépendait pas, pour une certaine part, des propriétés antifermentescibles mêmes de ces substances. Ce qui manque, chez beaucoup de dyspeptiques, ce sont les ferments digestifs, et les malades sont souvent soulagés par l'emploi de la pepsine, de la pancréatine, des peptones. Les aliments salicylés ne seraient-ils pas au contraire capables d'entraver les fermentations stomacales chez les sujets prédisposés, et l'acide salicylique ne continuerait-il pas dans le tube digestif le rôle qu'il remplit dans le vin ou la bière conservés par cet agent?

On signale encore l'intolérance des alcooliques et des individus atteints de maladies cérébrales (1). Chez la femme grosse, l'acide salicylique passe rapidement dans le placenta; on le retrouve dans l'eau de l'amnios, dans la première urine du nouveau-né; certains auteurs sont disposés à croire que ce médicament administré dans la grossesse exerce une action fâcheuse sur la vitalité du fœtus (2).

Ces faits ne sont connus que depuis un petit nombre d'années; on comprend donc que certains de nos confrères, et même de nos collègues, voyant d'ordinaire leurs malades tolérer facilement plusieurs grammes de ce médicament, aient exprimé jadis l'opinion que l'acide salicylique était inoffensif et pouvait être utilisé pour la conservation des substances alimentaires. Les observations qui précèdent et qui se multiplient depuis que cette médication nouvelle se généralise, nous semblent désormais capables de justifier des hésitations et des réserves. Ces réserves sont d'autant plus nécessaires, qu'il s'agit d'apprécier l'influence de doses modérées ou faibles, continuées presque indéfiniment, et qu'en général cette influence se juge mal d'après l'action thérapeutique des doses massives. Le plomb, l'iode, les composés mercuriels, ne déterminent jamais d'intoxications plus redoutables que lorsqu'ils sont introduits aux doses les plus

(1) Dr Merkel, *Bericht über die vierte Versammlung der Bayrischer Vertrefter der angewandten Chemie*, zu Nürnberg, 1885. — Berlin, 1886, p. 64.

(2) Fritz Benicke, Sabotowki, Porack, Hanot, Hutinel (*Journal de thérapeutique*, 1878; *Thèse* de Balette, Paris, 1883).

atténuées, mais pendant très longtemps, dans l'alimentation journalière. L'acide salicylique absorbé se transforme en acide salicylurique, sans doute aux dépens des éléments de l'organisme ; il se pourrait donc qu'il modifiât à la longue les phénomènes intimes de la nutrition, de la même façon que les agents de la médication altérante, dont beaucoup sont loin d'être inoffensifs.

Assurément, l'on cite quelques personnes, expérimentateurs volontaires ou malades, qui ont pris pendant plus d'un an des doses modérées, plutôt que faibles, d'acide salicylique, sans éprouver de trouble appréciable dans leur santé. On a bien souvent cité le cas de Kolbe (1), qui pendant treize mois prit, sous forme de vin, de bière ou d'eau gazeuse salicylés, environ un gramme de cet acide chaque jour; sa santé et ses fonctions digestives ne furent troublées d'aucune sorte. Dans son enthousiasme, l'inventeur et le propagateur de l'acide salicylique et de son emploi dans l'alimentation déclare même que ce régime le guérit d'un catarrhe stomacal auquel il était sujet et d'aphthes habituels de la langue. Tout arrive; et il faut se garder de conclure d'après quelques cas isolés.

Il en est de même des expériences dont M. le Dr Lehmann, l'un des élèves et des collaborateurs de M. de Pettenkofer, vient de publier le résultat dans le dernier numéro des *Archiv für Hygiene* (2). Ces expériences ont porté sur deux individus à qui il a fait prendre chaque jour pendant trois mois 50 centigrammes d'acide salicylique dans un demi-litre de bière. Au bout de ce temps, il fallut arrêter l'expérience parce que cette bière, qui tout d'abord ne paraissait pas avoir un goût très désagréable, avait déterminé une profonde répugnance. A part cela, les deux buveurs n'éprouvèrent aucun trouble appréciable dans leur santé. Le Dr Lehmann en conclut que chez des hommes adultes et bien portants, il fait cette réserve expresse, une dose journalière de 50 centigrammes de cet acide peut être continuée sans inconvénient pendant plusieurs mois et très probablement toute l'année, à la condition que l'acide soit dilué dans une grande quantité de liquide.

Nous ferons observer qu'il ne s'agit que de deux individus, que l'expérience n'a duré que trois mois, et que l'auteur ne parle que d'individus parfaitement sains : nous verrons tout à l'heure que c'est surtout pour les sujets valétudinaires ou malades que les aliments salicylés nous paraissent surtout dangereux. Le Dr Lehmann arrive d'ailleurs à cette conclusion définitive que l'emploi de l'acide salicylique doit être prohibé dans la fabrication de la bière.

Beaucoup de personnes pourraient sans doute prendre impunément chaque jour, pendant plusieurs mois ou même pendant une année, cinq milligrammes de sublimé par jour; qui oserait cependant autoriser l'addition aux substances alimentaires de la plus minime quantité de bichlorure de mercure, le plus puissant de tous les antiseptiques, et que répondra-t-on le jour, peut-être prochain, où les industriels demanderont à mêler quelques gouttes de liqueur de Van Swieten par litre au vin ou à la bière pour en assurer la conservation ?

En résumé, il est établi par l'observation médicale que des doses faibles, mais journalières et prolongées d'acide salicylique, peuvent déterminer des troubles notables de la santé chez certains sujets impressionnables à ce médicament, chez les personnes âgées, chez celles qui n'ont pas l'intégrité parfaite de l'appareil urinaire ou des fonctions digestives.

II. Est-il possible de tolérer dans les aliments et les boissons une dose maximum qui ne devrait pas être dépassée ? — Presque personne aujourd'hui ne demande l'addition libre et sans contrôle d'acide salicylique dans les aliments; on se borne à réclamer un maximun de tolérance au delà duquel commencera le délit : 8 à 10 grammes par hecto-

---

(1) Kolbe, *Journal für prak. Chemie*, 1878, p. 347, et *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1880.

(2) Dr Lehmann, *Ein Beitrag zur Frage der Gesundheitsschaedlichkeit der Salicysaeure* (*Archiv für Hygiene*, décembre 1886).

litre de vin, 6 grammes par hectolitre de bière. Au premier abord la proposition est séduisante, et paraît un moyen de conciliation entre les droits de la santé publique et les besoins plus ou moins réels du commerce. Nous allons voir quelles raisons de principe et de fait la rendent inacceptable.

La commission a voulu d'abord connaître exactement et par elle-même les doses d'acide salicylique qui existent le plus souvent dans les bières ou les vins mis en vente. Notre collègue M. Jungfleisch a été adjoint à la commission que préside M. Berthelot, et, après autorisation de M. le Procureur de la République, vingt échantillons de bière, prélevés entre le 2 août et le 18 octobre 1886, lui ont été remis dans les premiers jours de novembre. Ils étaient contenus dans vingt vases de verre, bouchés en liège, scellés et munis de cartes d'identité portant la signature du commissaire qui avait pratiqué la saisie :

Voici la note que notre savant collègue a bien voulu nous remettre :

« J'ai recherché l'acide salicylique dans chacun des échantillons en additionnant « 50 centimètres cubes de bière d'un peu d'acide sulfurique, les agitant avec un volume « égal d'éther ordinaire, séparant ce dernier, l'évaporant à l'air libre à la surface de « quelques centimètres cubes d'eau distillée, et ajoutant au résidu une ou deux gouttes « d'une solution très diluée du perchlorure de fer. Dans ces conditions, une coloration « violette manifeste la présence des plus faibles traces d'acide salicylique.

« Sur les vingt bières analysées, huit seulement se sont montrées notablement chargées « d'acide salicylique ; presque toutes les autres n'ont donné que faiblement la réaction « caractéristique ; deux ne l'ont donnée en aucune manière.

« La méthode et les réactifs ont été contrôlés en répétant les mêmes traitements sur « une bière préalablement reconnue exempte d'acide salicylique et récemment addi- « tionnée de doses variées du même composé.

« En appliquant aux huit échantillons les plus salicylés un mode d'analyse colorimé- « trique qui diffère peu de celui indiqué par M. Rémond (*Journal de Pharmacie et de « Chimie*, 1881, t. IV, p. 34), et en opérant comparativement avec de la bière addi- « tionnée de poids connus d'acide salicylique, j'ai dosé cet acide dans chacun d'eux : « dans trois échantillons seulement, la teneur atteignait 6 grammes par hectolitre. Cette « dose paraît trop faible pour assurer la conservation de la bière ; c'est du moins ce « qui ressort de l'observation suivante.

« Les bouteilles envoyées du Laboratoire municipal étaient, je l'ai déjà dit, exacte- « ment bouchées. Les liquides qu'elles contenaient m'ont paru en assez bon état, malgré « leur conservation prolongée. Au moment de la saisie et de l'embouteillage, ces bières, « qui se trouvaient suffisamment chargées d'agent antiseptique, ont donc résisté à « l'action des germes atmosphériques ; actuellement elles ne sont plus en état de le « faire, car aussitôt après l'ouverture des bouteilles, les liquides se sont recouverts « rapidement d'une végétation de plus en plus épaisse de *Mycoderma vini*, auquel n'a « pas tardé à se mélanger le *Mycoderma aceti* ; les fermentations secondaires s'y sont « produites avec activité. Efficace au moment de la fermeture des flacons, l'agent de « conservation est devenu inefficace après un séjour prolongé du liquide dans les « bouteilles.

« La différence entre les doses trouvées par les premiers experts il y a plusieurs mois, « et celles trouvées par nous-mêmes ces jours derniers par le même procédé, prouve « que nos propres dosages ne nous renseignent pas sur les quantités d'acide salicylique « primitivement introduites dans la bière.

« Le fait connu de la disparition de l'acide salicylique dans la bière et dans le vin « conservés *in vitro*, vient d'être encore étudié récemment par M. Fresch (*Bulletin de « l'Académie de médecine*, 1886, p. 386) ; ce chimiste a reconnu que certains ferments « détruisent l'acide salicylique, même *en dissolution* dans l'eau. »

On remarquera incidemment les difficultés que cette disparition de l'acide salicylique, apporte à la réglementation de son emploi, ainsi que la nécessité qu'elle entraîne de répéter les salicylages.

La nature des produits dans lesquels l'acide salicylique est ainsi transformé reste inconnue. Par analogie avec les actions connues, exercées par les microbes sur les matières organiques, on doit penser que ces produits sont variables avec l'espèce du ferment destructeur. Dans tous les cas, l'innocuité de ces dérivés reste à établir.

« S'il n'est pas possible de répondre expérimentalement à la question posée, il résulte « des renseignements que j'ai recueillis, qu'aujourd'hui les vins de coupage sont « salicylés le plus souvent à la dose de 10 grammes par hectolitre.

« Pour les bières, il semble difficile de préciser ; le poids d'antiseptiques ajouté « devant varier avec de très nombreuses circonstances : durée de la conservation pro- « jetée, température, transports à effectuer, richesse alcoolique, etc. La dose d'acide « salicylique à employer est augmentée de beaucoup dans les cas très fréquents où il « s'agit d'arrêter une altération commencée. On ne doit pas oublier de plus que la bière « contient « des matières qui se combinent en partie avec l'acide salicylique et qui, « par conséquent, masquent les propriétés antiseptiques de ce dernier (Kolbe, *Moniteur* « *scientifique*, 1875, p. 1014) » ; que ce liquide étant en fermentation alcoolique con- « tinue, l'acide salicylique est d'autant moins actif comme agent conservateur qu'il se « trouve en présence d'une plus grande quantité de ferments (Kolbe), etc.; toutes cir- « constances qui conduisent à forcer la dose de cet agent.

« D'autre part, il ne s'agit le plus souvent, pour la bière, que d'une conservation « limitée à un temps assez court.

« Parfois même, lorsqu'on doit transporter au loin de la bière qui, n'étant pas « encore parvenue à l'état de *bière de conserve*, reste chargée de matières sucrées et « peut se troubler en fermentant, on se propose seulement de retarder la fermentation « pour conserver au liquide sa limpidité.

« Autant qu'il est permis de fixer un chiffre en de telles circonstances, je suis porté à « croire que le salicylage des bières est opéré à des doses qui varient de 20 à 25 grammes « par hectolitre. C'est du moins ce qui résulte des renseignements nombreux que j'ai « recueillis. »

La saison froide dans laquelle nous sommes entrés rendant inutile le salicylage de la bière, et les vins de table de Paris ne contenant plus d'acide salicylique depuis un an ou deux, il n'y avait pas lieu d'attendre de nouvelles analyses. Nous avons demandé des renseignements à la plupart des chimistes qui pouvaient avoir eu l'occasion de faire des dosages; presque tous nous ont répondu que depuis plusieurs années on se bornait à constater la présence de l'acide salicylique, sans le doser. La difficulté et l'incertitude relatives des procédés de dosages rigoureux ne sont peut-être pas étrangères à ce résultat. Voici toutefois les proportions moyennes qui ont été trouvées il y a deux ou trois ans par M. Rémont, à l'aide de son procédé calorimétrique :

Vins	15 à 30	centigrammes par litre.
Bière	10 à 40	—
Cidre	10 à 20	—

Reste à savoir si ces boissons ont été analysées longtemps après qu'on y avait introduit l'acide salicylique, et si les chiffres précédents représentent bien la moyenne des doses primitives.

Il est d'ailleurs à noter que les doses trouvées dans les boissons diminuent progressivement depuis plusieurs années. Au début, on salicylait en quelque sorte à pleine main, on n'était retenu que par la cherté, bien diminuée aujourd'hui, de l'agent conservateur. Depuis que la prohibition est prononcée et que les poursuites ont lieu, les doses sont plus discrètes, sauf à les renouveler quand la fermentation reparaît par la destruction de l'acide salicylique.

Les faits signalés dans la note de M. Jungfleisch prouvent qu'il serait à peu près impossible dans la pratique de poursuivre l'industriel ou le débitant qui aurait dépassé le maximum toléré. L'expert trouve quarante centigrammes d'acide salicylique par litre ; le vin est saisi, et deux échantillons sont mis sous scellés pour l'examen contra-

dictoire. L'affaire n'est appelée devant la justice que trois mois plus tard ; le contre-expert ne trouve plus dans le vin saisi que cinq centigrammes d'acide salicylique ; il n'y a donc plus de délit. C'est ainsi que s'expliquent les contradictions signalées entre les chiffres indiqués par le laboratoire municipal de Paris et ceux, très inférieurs, que ses contradicteurs obtenaient quelques moisplus tard dans leurs contre-expertises.

De ce que l'acide salicylique ajouté à doses successives a disparu et n'est plus décelé par les réactifs, s'ensuit-il que les boissons ainsi conservées sont parfaitement salubres ? Votre commission partage les réserves exprimées dans la note de M. Jungfleisch.

Rien ne prouve que les produits de la décomposition de cet acide soient inoffensifs. Des recherches encore inédites entreprises en ces derniers temps par MM. Laborde et Magnan, au nom d'une commission instituée par la *Société de médecine publique*, ont montré que le salicylate d'éthyle détermine des accidents convulsifs très graves quand on l'injecte chez des chiens de forte taille. Il peut se former dans le vin salicylé d'autres combinaisons ou des produits intermédiaires dont on ne connaît encore ni les réactions, ni les effets sur l'organisme ; il importe donc de rester sur ce sujet dans une grande réserve.

Un des premiers effets de la fixation d'un maximum de tolérance, serait l'introduction immédiate de l'acide salicylique dans un grand nombre de substances alimentaires d'où la prohibition avait fini par le chasser et dans d'autres où l'on n'avait pas encore osé l'introduire. Le tableau suivant montre que la sévérité de la répression a fait pour ainsi dire disparaître l'acide salicylique des vins de consommation courante à Paris : En 1881, sur 5,319 échantillons de vin entrés au laboratoire municipal et suspects pour un motif quelconque, 262 furent trouvés salicylés. Sous l'influence des saisies faites les années suivantes, par application de l'arrêté préfectoral de 1883, la proportion des échantillons salicylés tombe en 1885 et en 1886 à 33 sur plus de 7,000, et encore ce faible chiffre se rapporte-t-il presque exclusivement à des vermouts et à des madères de mauvaise fabrication. Il faut se garder de revenir en arrière, ce qui se produirait immédiatement pour les vins et la bière, si le salicylage était toléré.

TABLEAU DES EXPERTISES FAITES AU LABORATOIRE MUNICIPAL DE PARIS.

	1881	1882	1883	1884	1885	1886 (3 trim.)
	—	—	—	—	—	—
VINS DE TABLE, VERMOUT, MADÈRE.						
Examinés	3.407	5.319	7.144	7.172	7.362	5.408
Trouvés salicylés	»	262	123	113	33	32
BIÈRES.						
Examinées	112	444	163	141	104	960
Trouvées salicylées	1	221	43	17	13	263

En outre, il faudrait fixer un maximum pour chacune des substances alimentaires susceptibles d'être salicylées, ce qui serait en quelque sorte une invitation adressée aux producteurs ou vendeurs, d'introduire cet acide pour en prévenir l'altération. Les maxima fixés pour chaque substance — et ils seraient toujours atteints sinon dépassés — viendraient s'ajouter les uns aux autres dans l'alimentation publique, et à la fin de la journée on pourrait avoir absorbé une dose très supérieure à la plus forte de celles autorisées pour un seul aliment (1).

Voici, au surplus, la liste des substances alimentaires pour lesquelles le salicylage a été conseillé :

(1) D'après l'évaluation même des promoteurs du salicylage, on a consommé en France, en 1880, douze millions d'hectolitres de vin salicylé et employé un total de 50,000 kilogrammes d'acide salicylique pour la conservation des denrées alimentaires. On voit que l'arrêté de prohibition du 7 février 1881 ne visait pas seulement quelques cas isolés.

Vin de table, — vins-liqueurs, — bière, — lait, — beurre, — poissons et crustacés, — viande, — morue, harengs salés, — jus de fruits et compotes, — confitures, — sirops, — conserves de légumes (tomates, etc.), — gibier, — charcuterie.

Assurément, la même personne ne fera pas usage chaque jour de chacun de ces produits, mais la dose totale atteindra en moyenne un chiffre qui ne sera pas insignifiant.

Cette dose sera peut-être inoffensive pour un grand nombre d'individus sains et bien portants; elle ne le sera pas, pour ceux qui ont une impressionnabilité particulière à ce médicament ; elle ne le sera pas, pour cette partie importante de la population chez qui l'intégrité des organes et des fonctions a été altérée par les progrès de l'âge, par des maladies ou des infirmités compatibles encore avec l'exercice d'une profession, avec la participation à la vie et surtout à l'alimentation communes. Depuis vingt-cinq ans la fréquence de l'albuminurie n'a cessé de croître, sans doute parce qu'on sait mieux la reconnaître : et cependant, que de personnes ont été longtemps albuminuriques sans le savoir, continuant leur genre habituel de vie et n'apprenant l'existence de leur maladie qu'à l'occasion d'une exacerbation ou d'une complication ! Quant aux dyspeptiques, leur nombre est infini, et il serait difficile de dire chez combien la maladie est entretenue, ou même déterminée, par l'usage journalier de boissons ou d'aliments salicylés.

L'on pourrait paraphraser ce que disait avec beaucoup d'esprit notre éminent collègue, M. Bergeron, à l'occasion du mouillage. Il est assurément permis de mettre soi-même de l'acide salicylique dans son vin ou dans sa bière; il ne doit pas l'être d'en mettre dans le vin ou la bière des autres, en leur laissant croire qu'on n'en a pas mis. On ne saurait laisser droguer les gens malgré eux.

Il y a, en effet, cette grande différence entre l'emploi hygiénique et l'emploi thérapeutique de l'acide salicylique, que le médecin surveille l'action du remède qu'il a prescrit après en avoir pesé les indications et les contre-indications; il le suspend quand le moindre accident se produit. Dans l'autre cas, au contraire, ni le consommateur ni son médecin ne soupçonnent que le premier prend chaque jour, avec ses aliments, une petite dose d'un médicament qui peut être contre-indiqué par l'état de ses organes. S'il est vrai que certaines dyspepsies sont entretenues par l'usage habituel d'aliments salicylés, il est certainement difficile au médecin, au milieu de tant de causes possibles, d'aller découvrir celle-là, si le malade lui-même ne la soupçonne pas.

On dit qu'on n'a pas encore signalé d'accidents par suite de l'usage alimentaire de l'acide salicylique; mais les médecins ont à peine commencé à fixer leur attention sur ce point. Combien de temps n'a-t-il pas fallu, on pourrait presque compter par siècles, pour découvrir la nature de la colique du Poitou et de Normandie, de la colique sèche des pays chauds, de l'ergotisme, du lathyrisme, de la pellagre, de la trichinose et de la plupart des maladies d'alimentation !

Quelques-uns disent : Laissez faire l'essai d'un maximum de tolérance, sauf à le supprimer et à rétablir la prohibition, si l'expérience montre qu'il en en est résulté des inconvénients pour la santé publique.

La proposition est habile sous son apparence modérée et conciliante; elle n'est pas pour déplaire à ceux qui aiment les demi-mesures. Elle méritait un sérieux examen, et voici pour quelles raisons votre Commission a cru devoir la rejeter.

On comprendrait un tel essai, s'il s'agissait de la vente du sel conservateur lui-même, que chacun serait assurément libre d'introduire à sa guise dans ses aliments ou ses boissons. Mais il s'agit ici de laisser vendre, sous le nom de vin, un mélange de vin et d'un médicament qu'on a lieu de croire nuisible pour un certain nombre de personnes non prévenues de sa présence ; non seulement ce serait autoriser une tromperie sur la nature de la chose vendue, mais ce serait une expérience dangereuse et coupable ; ce serait, de plus, l'abdication de l'hygiène dont le but principal est la prophylaxie.

La tolérance serait un autorisation limitée, qui engagerait la responsabilité de l'administration chargée de veiller à la santé publique; car la condamnation du délinquant qui aurait dépassé la dose permise ne donnerait qu'une satisfaction bien tardive à celui qui aurait été la victime confiante de la tolérance administrative.

En outre, l'expérience montre qu'en tolérant dans l'alimentation l'usage d'une substance suspecte, on habitue le commerce à en généraliser l'emploi ; plus tard, il devient presque impossible de supprimer ou de réduire le maximum permis, sans troubler profondément les transactions commerciales. Le ministre du commerce et de l'industrie a réduit, par une circulaire en date du 27 juillet 1880, la tolérance du plâtrage à deux grammes ; au mois de septembre de cette année, sur les réclamations fortement appuyées du commerce, il a dû suspendre encore l'application de nouvelles fixations. Il en serait de même pour le salicylage des vins ; il est aujourd'hui presque complètement abandonné à Paris (ce qui prouve, pour le dire en passant, qu'il n'est pas indispensable ; à la moindre concession, il deviendra général.

N'est-il pas à craindre, enfin que le jour où l'on aura introduit le principe de la tolérance limitée, les réclamations progressives des industriels ne fassent disparaître les maxima primitivement établis ?

Des pétitions signées d'un grand nombre de noms, chaudement appuyées par les représentants des départements intéressés, viendront dire : L'expérience prouve que dans notre région, en raison de la température ou de tel procédé de fabrication, tel vin ou telle bière ne peut se conserver assez longtemps, parce que la quantité permise d'acide salicylique est insuffisante. La limite sera donc reculée pour ces cas particuliers ; elle sera non plus celle qu'aura fixée l'hygiène, mais celle que détermiront les besoins ou les prétentions du commerce ; par exceptions successives on arrivera fatalement à la liberté complète du salicylage.

Ajoutons, comme nous le verrons tout à l'heure, que l'emploi de l'acide salicylique sert le plus souvent à rendre marchands, transportables au loin ou susceptibles d'être conservés, des produits de qualité inférieure fabriqués souvent de toutes pièces, assurément très peu hygiéniques, ou dont la préparation n'a pas été faite avec les soins de propreté nécessaires.

Serait-il possible d'autoriser la vente de produits alimentaires contenant de l'acide salicylique dans la limite permise, mais à la condition que le produit vendu portât une étiquette faisant connaître la présence et la dose du médicament ? De cette façon, le consommateur serait toujours prévenu et pourrait choisir à son gré.

Théoriquement, nous ne verrions aucun inconvénient à cette manière de faire, si dans la pratique elle était réalisable. La question juridique a été bien des fois discutée à l'occasion de la sophistication de divers aliments, en particulier du reverdissage des conserves ; elle a toujours été résolue dans le même sens. Nos lois ne permettent pas d'obliger un commerçant à indiquer, sur un produit qu'il met en vente, la formule et la proportion des substances qu'il contient. Une autorisation donnée sous cette condition deviendrait donc une autorisation sans réserves, puisque l'état actuel de notre législation ne permettrait pas de poursuivre ceux qui auraient négligé de signaler l'addition du composé chimique.

Comment d'ailleurs, dans la pratique journalière, exiger la présence de cette étiquette révélatrice qui se dissimule ou se détache ? Si l'étiquette est placée sur la barrique de vin ou sur le tonneau de bière dans la cave du débitant, comment le consommateur saura-t-il que le verre qu'on lui présente contient de la bière ou du vin salicylés ?

Si, donc, juridiquement et par une modification apportée à la loi, la mesure était applicable, elle n'aurait dans la pratique que des effets illusoires.

Enfin, bien que les procédés de dosage de l'acide salicylique aient été perfectionnés en ces derniers temps, ils sont encore d'un emploi difficile dans les conditions de rapidité et d'installation insuffisante où l'expert peut être forcé d'opérer. Un train de bière est en gare, soumis aux formalités de douane et d'octroi ; il faut donner un avis immédiat, car la bière s'altère facilement et de gros intérêts sont en jeu. S'il y a saisie et expertise contradictoire, le nouvel expert ne trouvera, au bout de quelques semaines ou de quelques mois, qu'une dose notablement inférieure à celle qui existait au moment même de la saisie. Au contraire, si l'on se borne à l'analyse qualitative, un employé

même étranger à la chimie peut en quelques minutes reconnaître si un liquide est ou non salicylé (1).

L'établissement d'un maximum de tolérance, pour l'emploi de l'acide salicylique dans les aliments et les boissons, ne donnerait donc pas de garanties suffisantes à l'hygiène publique.

III. Jurisprudence comparée. — Cette partie du rapport sera courte; l'Académie n'est pas consultée sur ce point, qui échappe un peu à sa compétence; il est nécessaire cependant qu'elle soit renseignée sur les conséquences de la mesure qu'elle conseillera.

Dans la plupart des nations de l'Europe, l'addition de l'acide salicylique aux aliments et aux boissons est visée d'une façon indirecte par les lois ou règlements prohibant l'adultération des substances alimentaires.

En Angleterre, la section 3 du The of Food and Drinks Act 1875, dit que l'addition à un produit alimentaire de tout ingrédient rendant ce produit nuisible (*injurious*) pour la santé est passible d'une amende de 50 livres (1,250 francs). Au 31 décembre 1885, le président du Local Government Board, répondant à une demande de renseignements de notre ambassadeur, écrivait que jusqu'à cette date il n'avait eu connaissance d'aucnne poursuite occasionnée par l'addition d'acide salicylique aux aliments. Reste à savoir si cette absence de poursuite tient à la tolérance tacite des *analysts* ou à l'exclusion complète de cet acide dans la pratique des brasseurs anglais dont les bières, étant très alcooliques, n'ont pas besoin de cet adjuvant.

En Suisse, les commissions sanitaires de Zurich, Schaffhouse, Berne, Lucerne, Bâle, Neuchâtel, Saint-Gall, Vaud et Genève ont prohibé l'addition de l'acide salicylique aux aliments et aux boissons, et l'exécution de ces arrêtés est assurée par la vigilance des laboratoires d'hygiène qui existent dans chacun de ces cantons; l'amende et, en cas de récidive, l'affichage à la mairie du nom des délinquants, sont les bases de la pénalité.

Aux États-Unis, l'acte de l'État de New-York du 28 mai 1881, adopté par tous les autres États; en Allemagne, l'article 12 de la loi de l'Empire de 1879, condamnent à une amende qui varie de 60 à 500 francs ceux qui ont introduit dans un aliment des substances capables de porter atteinte à la santé des consommateurs; l'acide salicylique n'est pas spécialement désigné. Il en est de même en Autriche.

En Bavière et dans le duché de Bade, la proscription de l'acide salicylique est rigoureuse, mais d'une façon en quelque sorte indirecte. En Bavière, pour empêcher les fraudes et faciliter la perception des droits de régie, la loi ne permet pas d'employer pour la fabrication de la bière autre chose que du malt, du houblon, de la levure et de l'eau. Cette loi fiscale, non d'hygiène, est rigoureusement appliquée (2).

---

(1) Cette difficulté de l'expertise a paru une raison suffisante à M. le docteur Lehman dans le mémoire récent que nous citions plus haut, pour le faire conclure en définitive à la prohibition de l'emploi de l'acide salicylique dans la fabrication de la bière.

(2) « Je ne connais, nous écrivait ces jours derniers M. le professeur von Pettenkoffer, aucune loi allemande ou bavaroise visant nominativement l'emploi de l'acide salicylique pour la conservation des « aliments et des boissons, tant que la santé des individus n'a pas été manifestement altérée. En Bavière, « cependant, les brasseurs et les débitants qui ajoutent de l'acide salicylique à leurs bières sont poursuivis, « non pas parce que cela nuit à la santé, mais parce que, selon les lois bavaroises sur la malterie, on ne « doit employer pour la fabrication de la bière rien autre chose que du maïs, du houblon, de la levure et « de l'eau. La loi a été faite pour donner toute garantie aux revenus de l'État sur la fabrication de la bière « et empêcher dans les malteries les fraudes en vue de la perception de l'impôt. Celui qui ajoute à la « bière du sucre parfaitement pur, ou même un peu de carbonate de soude, est aussi bien puni que celui « qui ajoute de l'acide salicylique. Les contraventions sont poursuivies avec une grande sévérité, et il en « sera ainsi tant que la loi bavaroise ne sera pas changée. Reste à savoir si elle doit l'être. Nos grands « brasseurs ne le souhaitent pas et ne demandent pas qu'on autorise l'emploi de l'acide salicylique : ils sont « organisés pour s'en passer. Les petits brasseurs, très nombreux dans les petites localités, ne sont pas « aussi satisfaits; ils demandent que la loi soit changée et qu'il soit permis d'employer de l'acide salicylique « dans une proportion exactement limitée. »

En 1885, un congrès des chimistes industriels bavarois s'est tenu à Nuremberg, les 7 et 8 août ; un grand nombre de médecins, d'hygiénistes et de chimistes très distingués y ont pris part ; nous avons entre les mains le volume contenant le compte rendu de ces travaux (1).

La question de l'emploi de l'acide salicylique dans la bière comme moyen de conservation, y fut l'objet d'un rapport confié au docteur Hans Vogel. Le rapporteur, dans ses conclusions, demandait que l'on tolérât cinq grammes d'acide au maximum par hectolitre de bière, mais à la condition expresse que, dans toute la Bavière, la bière salicylée fût vendue par les brasseurs et par les débitants sous la dénomination de *bière salicylée*.

Ces conclusions, cependant modérées, ont été très vivement combattues, non seulement au nom de l'hygiène, mais aussi au nom de l'intérêt de la brasserie bavaroise, par des chimistes et des directeurs de grandes brasseries, en particulier par M. Aubry, de Nuremberg, dont les traités classiques sur ces matières ont une grande autorité en Allemagne. Au bout de deux séances, le Congrès a voté à l'unanimité, moins une voix, celle du rapporteur, la conclusion suivante : *L'emploi de l'acide salicylique dans la bière ne doit pas être toléré* (p. 74).

Ceux qui étaient partisans de la tolérance la limitaient aux bières destinées à l'exportation d'outre-mer, et dans les pays étrangers où l'emploi de l'acide salicylique n'est pas défendu. Tous étaient d'avis, avec la majorité, que la bière destinée à la consommation en pays bavarois ne devait jamais être salicylée.

Le rapport présenté par M. Dubrisay au Comité consultatif d'hygiène le 7 août 1882 et adopté par ce Comité contient plusieurs lettres des directeurs des grandes brasseries de l'Europe, déclarant que l'emploi de l'acide salicylique n'est ni utile ni indispensable pour la fabrication de la bière, qu'il permet de se relâcher des soins de rigoureuse propreté et de bonne qualité des produits qui assurent seuls le succès.

En France, où, à part de rares exceptions, l'industrie de la bière s'exerce avec un soin et une probité auxquels il faut rendre justice, il y a eu cependant de nombreuses protestations contre la prohibition de l'acide salicylique. Cette divergence d'opinions s'explique sans doute de la façon suivante : les bières fortes, de première cuvée, destinées à devenir des bières de garde, peuvent se passer d'acide salicylique, même pour voyager. Les petites bières, faites avec des drèches ou résidus des premières et qui à ce titre payent un droit très faible, doivent être consommées sur place et à bref délai, parce qu'elles sont facilement altérables. Elles constituent d'ailleurs une très bonne boisson alimentaire, faite pour être bue en mangeant. A l'aide de l'acide salicylique on prétend transformer ces petites bières en bières de garde en les forçant un peu et les rendre capables de supporter la chaleur, les voyages, le débit prolongé en vidange.

Il en est de même du vin ; le salicylage est très souvent la conséquence du mouillage, de la fabrication directe avec des produits de qualité inférieure. Les vins riches en sucre, du midi de l'Europe, vinés au maximum de tolérance, puis dédoublés par l'addition d'eau, contiennent presque toujours une forte proportion d'acide salicylique.

Le syndicat général des Chambres syndicales du commerce en gros des vins et spiritueux de France a adopté, dans la séance du 15 juin 1882, par seize voix avec trois abstentions, la conclusion suivante : « Le syndicat général émet le vœu que l'addition de l'acide salicylique dans les boissons soit rigoureusement interdite et que son emploi en soit poursuivi au même titre que la falsification et la coloration du vin (2). »

Sans avoir à nous prononcer sur la valeur, au point de vue industriel et commercial,

---

(1) *Bericht über die vierte Versammlung der Frien Vereinigungen Bayrischer Vertreter der angewandten Chemie*, zu Nürnberg am 7 und 8 August 1885. Berlin, 1886, in-8, 111 pages.

(2) Au commencement du mois d'octobre, nous avons écrit à M. le président du syndicat pour lui demander si cette Chambre conservait en 1886 l'opinion qu'elle avait émise en 1882. Le président nous a répondu, à la date du 19 octobre, que « le syndicat général n'avait pas eu l'occasion de s'occuper à nouveau de l'acide salicylique depuis sa délibération antérieure et qu'il ne pouvait que me confirmer en son nom l'opinion exprimée en 1882 ».

des protestations qu'a soulevées la prohibition de l'acide salicylique, nous devions tout au moins rappeler à l'Académie, consultée sur la nécessité de cette mesure au point de vue de la santé publique, qu'un grand nombre des représentants autorisés de l'industrie ne croient nullement que le maintien de la prohibition soit capable de compromettre en France les intérêts bien entendus du commerce des boissons.

En résumé votre Commission a l'honneur de vous soumettre les conclusions suivantes :

1° Il est établi par l'observation médicale que des doses faibles mais journalières et prolongées d'acide salicylique ou de ses dérivés, peuvent déterminer des troubles notables de la santé chez certains sujets impressionnables à ce médicament, chez les personnes âgées, chez celles qui n'ont plus l'intégrité parfaite de l'appareil rénal ou des fonctions digestives.

2° En conséquence, l'addition de l'acide salicylique et de ses dérivés, même à doses faibles dans les aliments solides et liquides, ne saurait être autorisée.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 20 décembre. — Addition à la note du 6 décembre sur les conditions de forme et de densité de l'écorce terrestre, par M. Faye.

— Sur la phosphorescence de l'alumine. Note de M. Edmond Becquerel.

« J'ai démontré, dès 1859 (1), que l'alumine était une des matières les plus curieuses à examiner dans le phosphoroscope, en raison de la netteté et en même temps de la vivacité des actions qu'elle manifeste, que la matière soit amorphe, fondue ou cristallisée. La lumière émise est rouge et, analysée au spectroscope, elle se compose de lignes caractéristiques que j'ai indiquées à cette époque.

« L'alumine précipitée et imparfaitement calcinée donne souvent une émission de lumière verdâtre; mais, en la calcinant de nouveau à haute température entre 1200° et 1400°, elle présente ensuite l'émission de lumière rouge, peut-être en raison d'une déshydratation qui n'était pas suffisante la première fois.

« J'avais montré également que les substances mélangées à l'alumine pouvaient influer sur l'intensité de la lumière émise et que, sous ce rapport, l'oxyde de chrome présentait une action bien manifeste; ainsi, par exemple, les rubis naturels ou artificiels rouges ou violacés sont plus lumineux que les corindons blancs, quoique donnant la même composition de lumière émise.

« M. Lecoq de Boisbaudran a présenté à l'Académie, dans la séance du 6 décembre dernier (2), une Note d'après laquelle il résulterait que l'alumine précipitée et très pure ne donnerait pas de lumière rouge étant excitée par des décharges électriques dans le vide, et que cette alumine, additionnée de 1/10000 d'oxyde de chrome, ferait apparaître la lumière rouge. Il avait cru pouvoir déduire de son observation que la lumière rouge caractéristique ne serait pas due à l'alumine, mais proviendrait de la présence du chrome dans cette matière. Les expériences faites avec les produits mêmes que M. Lecoq de Boisbaudran m'a remis obligeamment, conduisent à une conclusion opposée, et cela conformément à mes anciennes recherches. »

M. Becquerel conclut de ses nouvelles expériences, dont il donne le détail, que M. Lecoq de Boisbaudran n'avait pas assez calciné les matières sur lesquelles il a opéré.

— Sur quelques dispositifs permettant de réaliser, sans polariser la lumière, des photomètres biréfringents. Note de M. A. Cornu.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 57, p. 50 (1859), et *La lumière, ses causes et ses effets*, t. 1, p. 338.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1887, p. 111, livr. 541.

— Remarques au sujet des notes de M. Hugoniot, insérées aux *Comptes rendus* des 15 et 22 novembre, par M. G.-A. Hirn.

— Observations à propos des « Recherches sur l'ethnographie et l'anthropologie des Somalis, des Gallas et des Hararis », de M. le docteur Philipp Paulitschke, par M. de Quatrefages.

— Considérations sur les poissons des grandes profondeurs, en particulier sur ceux qui appartiennent au sous-ordre des *Abdominales*. Note de M. Léon Vaillant.

— Le cuivre dans la récolte des vignes soumises à divers procédés de traitement du mildew par les composés cuivreux. Note de MM. V. Gayon et Millardet.

« Nous avons rendu compte à l'Académie, il y a un an, du résultat de nos recherches sur la quantité de cuivre contenu dans les produits des vignes qui avaient été soumises au traitement du mildew par le mélange liquide de chaux et sulfate de cuivre (*bouillie bordelaise*). D'après ce travail, les raisins, ainsi que leurs moûts, ne renferment que des quantités extrêmement faibles de cuivre; quant aux vins, ile ne contiennent ce métal qn'à une dose infinitésimale, souvent moins de 1/10 de milligramme par litre, et quelquefois pas la moindre trace.

« Ces résultats ont été confirmés par tous les chimistes qui se sont occupés de la question : MM. Müntz, Zacharewicz, Carles, Bolle, Ravizza, Crolas et Raulin, et d'autres encore.

« Nous avons voulu, cette année, étendre nos recherches aux principaux procédés de traitement par les composés cuivreux qui ont été essayés pendant la dernière campagne viticole, afin de savoir si tous ces procédés jouissent de la même innocuité que la bouillie bordelaise, au point de vue dont il s'agit. Les échantillons analysés ont été prélevés dans des conditions tout à fait comparables, le 1er octobre, dans un champ d'expériences institué par l'un de nous en Médoc, sur les propriétés de M. Nathaniel Johnston, qui a bien voulu nous prêter, comme l'année dernière, le concours le plus éclairé et le plus bienveillant.

« L'ensemble des analyses montre que. si la nature du traitement et le nombre de ses applications ont le plus souvent une influence sur la quantité de cuivre contenu dans les raisins et les moûts, ils semblent n'en avoir aucune sur celle du cuivre qui reste dans le vin après la fermentation :

« Dans notre note de l'année dernière, nous nous étions préoccupés surtout de la recherche du cuivre dans les vins de première cuvée et dans les moûts. Il était important cependant d'étudier au même point de vue les vins de presse, les vins de sucre et les piquettes normales ou aigries par accident. Nos recherches actuelles combleront, nous l'espérons, une lacune qui était d'autant plus sensible que tous ces produits divers de la vigne ont pris une importance plus considérable dans l'alimentation de la population ouvrière de nos contrées viticoles.

« Les analyses auxquelles nous nous sommes livrés, dans cette seconde série de recherches, ont porté sur près de cinquante échantillons, provenant de divers points du sud-ouest de la France. Cette circonstance donne au résultat obtenu un caractère de généralité suffisant pour qu'il nous soit permis de regarder la question de l'innocuité des traitements du mildew par le cuivre comme résolue définitivement et dans le sens le plus favorable. »

— Volume, chaleur totale, chaleur spécifique des vapeurs saturées. Mémoire de M. Ch. Antoine.

— Sur les séries qui procèdent suivant les puissances d'une variable. Note de M. Stieltjes, présentée par M. Hermite.

— Sur les fonctions abéliennes. Note de M. Appell, présentée par M. Hermite.

— Sur l'accélération angulaire. Note de M. Ph. Gilbert.

— Le coefficient de dilatation et la température des gaz. Note de M. Félix Lucas, présentée par M. Cornu.

— Sur l'écoulement des fluides élastiques. Note de M. Hugoniot, présentée par M. Sarrau.

— Appareil pour montrer les deux modes de réflexion d'un mouvement vibratoire. Note de M. J. Violle, présentée par M. Mascart.

— Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. Note de M. H. Moissan, présentée par M. Debray.

« Dans une note précédente, nous avons indiqué un nouveau procédé de préparation et plusieurs constantes physiques du pentafluorure de phosphore. Nous donnerons aujourd'hui quelques nouveaux résultats qui terminent l'étude que nous avons entreprise des composés phosphorés du fluor.

Suivent les nouvelles recherches qui, comme les précédentes, offrent des difficultés d'exécution que l'habileté de ce chimiste a su vaincre.

M. Moissan termine par ces observations bonnes à connaître :

« Le pentafluorure de phosphore ne présente pas le facile dédoublement du pentachlorure qui a permis à M. Cahours d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques. Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience, qui se fait dans des vases de verre, en présence de mercure, ne peut pas servir à isoler le fluor; car, dans ces conditions, il se produit immédiatement du fluorure de silicium et du fluorure de mercure. »

— Sur les relations de l'efflorescence et de la déliquescence des sels avec la tension maximum des solutions saturées. Note de M. H. Lescour, présentée par M. Troost.

— Chaleur de formation du méthylate et de l'éthylate de potasse. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

— Sur les vins et eaux-de-vie de framboises et de fraises. Note de M. Alph. Rommier, transmise par M. Péligot.

« Depuis longtemps on retire des eaux-de-vie des vins obtenus par la fermentation de presque tous les fruits. Elles sont désignées, dans le *Manuel Roret*, sous le nom de *marasquin*. Il est reconnu que la fabrication en est souvent défectueuse, certains fruits ne fermentant que lentement et parfois d'une manière incomplète. C'est ainsi que la framboise, suivant l'observation de M. Le Bel (1), possède sur sa pellicule un ferment particulier, auquel ce savant a donné le nom de *levure Wurtzii*, et qui n'est pas apte à transformer en alcool la totalité du sucre. Le vin qui en résulte ne renferme, en effet, que de 2 à 2.5 pour 100 d'alcool, au lieu de 5 pour 100 environ qu'il devrait donner dans une fermentation régulière.

« Il était intéressant de rechercher si le manque d'activité de la levure de la framboise provenait de son peu d'énergie naturelle ou si son action était paralysée par les principes essentiels contenus dans le fruit. Mais, au lieu de cultiver cette levure dans du jus de raisin, comme l'a fait M. Le Bel, afin de vérifier comment elle s'y comportait, on a simplement ajouté à la framboise écrasée une levure d'une grande énergie, qui jouit de la propriété de communiquer aux liquides fermentés une odeur vineuse, *la levure de vin ellipsoïdale*; et alors il est arrivé ce fait, que la fermentation, au lieu de se présenter d'une manière languissante et de s'arrêter après la production d'une faible quantité d'alcool, a transformé non seulement tout le sucre contenu dans le fruit, mais encore deux à trois fois autant qu'il en renferme ordinairement.

« Entre autres expériences, le 10 juillet 1883, on a mis à fermenter, dans un grand flacon muni d'un tube abducteur plongeant dans l'eau :

« 16 kilogrammes de framboises qu'on a privées de leurs pédoncules;

« 200 centimètres cubes d'un jus de raisin contenant de la levure de vin ellipsoïdale bien active;

« 2 kilogrammes de sucre ajoutés successivement.

« Cette fermentation, qui a été bientôt très vive, a duré dix-huit jours, par une température presque

---

(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 1368.

constamment voisine de 30°. Le jus alcoolique qui en a été tiré, passé rapidement au travers d'une chausse et mis à déposer dans un grand flacon, s'est éclairci en l'espace de quelques jours. Il était alors entièrement fermenté et ne contenait plus une trace de sucre reconnaissable au saccharimètre. Il dosait 18,5 pour 100 d'alcool à la température de 17°; 18,1 pour 100 à l'ébullioscope Malligand. Mis en bouteilles, il a donné un dépôt abondant, adhérent au verre, et s'est conservé depuis plus de trois années avec son parfum framboisé, qui a acquis avec le temps une grande finesse. Mais ce vin a le défaut d'être acide : la framboise contient en effet une quantité importante d'acide citrique qui n'est pas éliminé par la fermentation à l'état de sel acide, comme l'acide tartrique du raisin, et dont la majeure partie reste alors dans le vin.

« L'eau-de-vie de framboise, obtenue par la distillation du vin ou du marc étendu d'eau, est fortement aromatisée, bien qu'elle ait été diluée par l'alcool résultant de la fermentation du sucre ajouté pendant la fermentation du vin. Elle possède, pendant un certain temps, une odeur framboisée, puis devient comme légèrement enfumée, se modifie ensuite sensiblement et finit par acquérir un parfum d'une grande distinction; il rappelle en effet actuellement, à la fois, la framboise, le noyau et le genièvre, sans qu'on puisse en distinguer bien exactement la nature.

« *Vins et eaux-de-vie de fraises.* — Les grosses et belles fraises qu'on cultive aux environs de Paris, et qui sont des hybrides des variétés américaines, possèdent une levure plus complète que celle de la framboise et qui est capable de transformer tout leur sucre en alcool. Mais pour obtenir une fermentation bien active avec ces fruits, surtout si on les additionne de sucre, il est utile de leur ajouter aussi de la levure ellipsoïdale. Le vin de fraise, moins acide que celui de la framboise, est plus agréable à boire et se conserve bien, lorsqu'on le fabrique de manière qu'il atteigne environ 16 pour 100 d'alcool. L'eau-de-vie qui en provient par la distillation en possède le parfum; il s'exalte avec le temps, mais sans se modifier sensiblement. Celle qui est fabriquée avec la *fraise anglaise*, quoique faite avec le double du sucre contenu dans le fruit, est encore tellement aromatisée qu'elle est à peine buvable. Cependant, quand on en met une petite quantité dans un verre d'eau, ou mieux dans une tasse de thé, son parfum de fraise ananas s'y développe dans toute sa pureté; ce qui indique qu'on aurait pu lui faire subir une dilution alcoolique plus grande en faisant fermenter le fruit avec une quantité de sucre plus considérable.

« Il a été reconnu dans ces derniers temps que la levure *Wurtzii*, ainsi que d'autres, comme la *levure apiculatus*, qui l'accompagnent assez fréquemment, ne jouissent pas de propriétés inversives. Il en résulte que ces levures incomplètes n'ont d'action que sur le sucre interverti et ne peuvent pas transformer le sucre de canne qui existe aussi simultanément dans beaucoup de fruits acides, tels que les pommes, les poires, les cerises, les prunes, les pêches, dont les jus restent si longtemps sucrés; mais, en ajoutant de la levure ellipsoïdale à ces fruits écrasés, comme je l'ai fait pour la framboise et pour la fraise, on obtient facilement des rendements alcooliques plus élevés par la transformation de la totalité de leurs principes sucrés et des produits de meilleure qualité par la régularisation de leur fermentation. »

— Sur les propriétés zymotiques de certains virus. Fermentation des matières azotées sous l'influence de virus anaérobies. Note de M. S. Arloing, présentée par M. Chauveau.

« Dans une note adressée à l'Académie (*Comptes rendus*, 2e semestre 1885, p. 819), nous avons démontré que les microbes pathogènes anaérobies, et aussi, dans une étroite mesure, les microbes très jeunes, peuvent faire entrer en fermentation des substances hydrocarbonées qu'ils transforment finalement en acide butyrique, en acide carbonique et hydrogène. La présente communication a pour but de faire connaître que les virus à microbes anaérobies provoquent également la fermentation des substances albuminoïdes.

« Nous avons pris comme matières fermentescibles une matière albuminoïde soluble, la peptone, et des matières insolubles, l'albumine et le jaune d'œuf (ce dernier, à vrai dire, renferme aussi des substances hydrocarbonées); comme ferments, les virus de la septicémie gangréneuse de l'homme et du charbon symptomatique du bœuf. Ces virus ont été employés à l'état frais et après dessiccation.

« Le mélange du ferment avec la matière fermentescible a été opéré à l'abri de l'air, au contact du mercure stérilisé. Il a été exposé dans une étuve, à la température de + 35°.

« Dans ces conditions, la fermentation de la substance azotée devient sensible au bout de douze à quinze heures. Habituellement, elle est terminée dans les vingt-quatre heures.

« L'odeur forte et particulière de quelques fermentations dénote la présence d'ammoniaques composées et peut-être de l'indol et du scatol, produits intermédiaires dans la décomposition des substances albuminoïdes. Quant aux gaz, dans lesquels l'analyse a révélé presque exclusivement la présence de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'azote, ils indiquent qu'une partie de ces substances a été complètement détruite.

« Il nous a été impossible de pousser plus loin l'étude chimique de ces fermentations. D'ailleurs, le but que nous poursuivions était plus restreint; nous désirions établir que l'analogie que l'on admet entre les ferments et les virus était parfaitement justifiée. Ce but est atteint dans les limites étroites où nous nous sommes enfermé.

« Les expériences résumées dans cette note et celles qui sont contenues dans la communication du deuxième semestre 1885 nous apprennent que les infiltrations gazeuses qui, sur le vivant, forment la caractéristique la plus remarquable de la septicémie gangréneuse et du charbon symptomatique, peuvent être le résultat de la fermentation des substances hydrocarbonées et azotées des tissus. Comme les gaz de ces infiltrations sont souvent inodores au début des accidents, il est permis de supposer que la fermentation porte d'abord sur les matières hydrocarbonées. Quand les gaz deviendront fétides, on en conclura que la fermentation s'est étendue aussi aux substances quaternaires. »

— Sur la multiplication de la *leucophrys patula Ehr*. Note de M. E. Maupas, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la phosphorescence des géophiles. Note de M. Macé, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le système nerveux typique des prosobranches dextres ou sénestres. Note de M. E.-L. Bouvier, présentée par M. de Quatrefages.

— Nouvelles études anatomiques et physiologiques sur les glycéphages. Note de M. P. Megnin, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Les maladies de l'olivier, hyperphasies et tumeurs. Note de M. L. Savastano, présentée par M. Duchartre.

— Sur les causes de la présence de plantes réputées calcifuges dans la région calcaire du Jura. Note de M. Ant. Magnin, présentée par M. Duchartre.

— Sur des roches à béryl et à apatite du Velay et du Lyonnais. Note de M. Ferdinand Gossard, présentée par M. Fouqué.

— Sur une expérience entreprise pour déterminer la direction des courants de l'Atlantique Nord. Deuxième campagne de l'*Hirondelle*. Note du prince Albert de Monaco, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Les essaims périodiques d'étoiles filantes et les mouvements séismiques des années 1883, 1884 et 1885. Note de M. Ch.-V. Zenger.

Séance publique annuelle du lundi 27 décembre 1886. — M. Jurien de la Gravière, président pour 1886, après avoir rendu un juste tribut d'éloges et de regrets aux savants de l'Académie des sciences qui sont morts en 1886 : Tulasne, Jamin, de Saint-Venant, Laguerre, Paul Bert, après avoir rappelé les hommages rendus au centenaire de M. Chevreul, toujours debout et respecté par la mort, M. Jurien de la Gravière continue son discours par une apologie de la science, mêlée de vues philosophiques qui le rendent intéressant et digne d'être reproduit. Ancien marin, le président de l'Académie ne pouvait se dispenser de nous parler de la marine; il l'a fait en très bons termes et avec le sentiment religieux inné chez ces braves pionniers de la mer :

S'il était un reproche que j'osasse adresser à la science, ce serait celui de nous avoir, par ses révélations, fait prendre en trop grand mépris notre planète, d'avoir outre mesure abaissé notre orgueil, d'avoir jusqu'à un certain point ravalé au-dessous de son juste niveau notre pauvre et chétive espèce.

Ne pourrait-il pas résulter de cette humilité à laquelle un jugement, qui veut être avant tout impartial, nous condamne, un certain dommage pour l'avenir de l'humanité ? Atomes insignifiants, atomes éphémères, pourquoi aurions-nous d'autre ambition que la jouissance présente, d'autre souci que le pain du jour ?

Les Anciens étaient plus heureux que nous : leurs notions cosmogoniques n'avaient pas encore ravi à l'homme le sentiment de son importance. Au commencement des choses, selon eux, était le chaos. « Fut-ce un Dieu, se demandaient les poètes, fut-ce la nature, s'amendant elle-même, qui mit enfin un terme au tumultueux conflit des éléments ? » La section de géologie n'a pas de réponse à cette question ; elle ne la considère même pas comme étant de son ressort. Ce qu'elle peut nous apprendre, c'est la façon dont se sont opérées les transformations qui ont constitué l'état actuel du globe. Les données qu'elle possède à cet égard sont si positives, si précises, si complètes, qu'elle n'en saurait guère davantage, eût-elle, du haut de l'empyrée, assisté à la séparation et au classement des molécules primitivement confondues.

La couche terrestre sur laquelle nous campons n'est point encore si bien solidifiée qu'elle ne chancelle quelquefois sous nos pas. Les populations effrayées appellent alors nos géologues à l'aide. Vous l'avez vu récemment ; vous l'avez vu après les catastrophes qui ont désolé l'Andalousie, aussi bien qu'après celles qui bouleversèrent une des îles les plus riantes de la Grèce. On n'empêchera pas la terre de trembler ; on saura du moins, grâce aux savantes études de nos confrères, à quelle profondeur étaient situés les centres d'ébranlement, avec quelle vitesse les secousses se sont propagées, et, point plus essentiel peut-être, quelle relation existe entre la forme de l'épicentre et le système de fractures géologiques qui a donné son relief au sol. En un mot, et pour parler en prose, on connaîtra dans une certaine mesure les coteaux dangereux, les vallées suspectes, les fonds ou les versants sur lesquels il est plus particulièrement imprudent de bâtir.

Quand je suivais en 1841 au Muséum le cours si instructif de M. Cordier ; quand, quelques mois plus tard, je me mettais en route pour la Sardaigne, armé du marteau géologique et tout rempli de la confiante ardeur du chevalier auquel on vient de chausser ses éperons, qui m'eût dit que j'aurais un jour l'invraisemblable honneur d'être le confrère de ces grands professeurs que notre génération devait voir sans alarme succéder aux premiers législateurs des sciences naturelles, aux Daubenton, aux Lamark, aux Hauy, aux Tournefort, aux Geoffroy, aux Cuvier, aux Brongniart ! Le Muséum a éveillé chez moi les curiosités toujours inassouvies de l'esprit ; je lui en garde une sincère reconnaissance.

Heureuse et paisible République, vraiment digne de servir de modèle aux autres ! Ce n'est pas elle qui suivrait le conseil de Platon et qui ferait reconduire les poètes à la frontière ! Notre aimable confrère M. Coppée en sait, à coup sûr, quelque chose.

Le Jardin des Plantes avait déjà mérité de s'appeler le Bois de Boulogne du pauvre ; le *Roman de Jeanne* en a fait le rival de l'église des Pamplemousses. Que l'ombre d'Aoutourou s'en réjouisse avec nous ! Aoutourou — est-il bien nécessaire de le rappeler ? — fut amené en 1769 de Taïti à Paris par le capitaine Bougainville. On le conduit au Jardin des Plantes ; il y reconnaît le bananier. Transporté de joie, il s'élance vers l'arbre qui lui rappelle la patrie absente et en serre la tige dans ses bras. Tous les spectateurs furent attendris. En ce temps-là il y avait encore des âmes sensibles.

Avec le bananier se sont acclimatés dans les serres, dans les vergers, dans les parterres du Jardin des Plantes : le caféier qui a fait la fortune des Antilles, le mûrier des Philippines, le sophora, le paulownia du Japon, l'ailante de la Chine, le robinia, le dahlia, le chrysanthème, la reine-marguerite, le cobœa, sans compter une foule de variétés précieuses d'arbres fruitiers. Du jardin où tant de soins anxieux entourèrent

leur croissance, ces arbres exotiques, ces arbustes, ces plantes rares, se sont répandus à peu près partout ; car le Muséum, sous le gouvernement de ses dix-neuf sages, n'amasse des trésors que pour les distribuer.

On a très justement nommé le grand établissement dont je ne me lasserais pas de vous entretenir, si je ne craignais d'abuser de votre bienveillance, le Muséum d'histoire naturelle. C'est bien, en effet, une histoire que ces longues galeries, bourrées jusqu'aux combles du tribut des terres et des océans, se sont chargées de nous raconter. Que de richesses rassemblées dans la même enceinte ! La galerie de minéralogie à elle seule, avec ses joyaux, ses pierres tombées du ciel, ses masses métalliques arrachées aux entrailles de la terre, aurait, au moyen âge, payé la rançon du captif de Mansourah ; à l'époque de la Renaissance, celle de François I[er].

Mais passons ! Les régions fossilifères nous attendent. Après des milliards d'années, des milliards de siècles peut-être, la vie s'est enfin éveillée : les plantes naissent les premières : les êtres organisés viennent ensuite. La paléontologie a interrogé des hypogées bien autrement anciens que ceux de la haute Égypte. Si vous y descendiez, les Rhamsès, les Chéphren vous sembleraient presque des contemporains. Ces hypogées, muets témoins des temps disparus, sont semés d'une extrémité du globe à l'autre. Des hasards heureux, des recherches infatigables, nous livrent chaque jour leurs dépôts d'armes, d'ossements, de débris de toute sorte, éloquentes reliques lentement amassées. Le monde antédiluvien, depuis quelques années, brise, en tous lieux, du front, la pierre de son tombeau. La paléontologie est née de ces découvertes. La paléontologie, ne l'oublions pas, est une science toute française : c'est au Jardin des Plantes que Georges Cuvier l'a fondée. Quelques fragments épars avaient paru suffire à ce grand naturaliste pour reconstituer l'être préhistorique qu'il désigna sous le nom de *Palæotherium magnum*. On contestait l'exactitude de la restitution. D'une carrière à plâtre, exploitée à Vitry-sur-Seine, se lève tout à coup un squelette gigantesque : « Me reconnaissez-vous ? » semble dire le monstre. Comparez au précieux fossile, à sa reproduction photographique, si vous l'aimez mieux, le dessin de Cuvier : lequel des deux est la copie de l'autre ?

> Je ne saurais nier, aux preuves qu'on m'expose,
> Que tu sois Sosie, et j'y donne ma voix.
> Mais si tu l'es, dis-moi qui tu veux que je sois,
> Car encor faut-il bien que je sois quelque chose.

Jamais la science n'obtint un triomphe aussi éblouissant et aussi complet.

De toutes les salles du Muséum, il n'en est pas, à mon avis du moins, dont la visite ouvre un plus vaste champ aux méditations des philosophes que cette petite salle dans laquelle M. Gaudry est parvenu à réunir de nombreux spécimens des temps tertiaires et des temps quaternaires. Le massif megatherium de l'Amérique du Sud, l'*elephas meridionalis*, plus gigantesque encore, pachyderme exhumé des terrains sédimentaires du Gard ; le *mastodonte* découvert dans le Gers ; le *glyptodon*, mammifère qu'on prendrait à sa carapace pour une énorme tortue, — une tortue destinée, suivant la croyance indienne, à porter le monde ; le *cervus megaceros* aux bois immenses ; le *dinornis* de la Nouvelle-Zélande désigné à bon droit sous le nom d'oiseau terrible ; le *pelagosaurus*, l'*ichthyosaurus*, le *diplocynodon*, en d'autres termes, le lézard de mer, le lézard-poisson et le crocodile à double canine, semblent s'y être donné rendez-vous comme aux premiers jours de la création. Une galerie contiguë à cette pièce, inaugurée depuis deux ans à peine et devenue déjà insuffisante, met en relief l'histoire du monde organique. Cette histoire, à peu près ignorée de nos pères, commence au temps des *trilobites*, crustacées à trois lobes — on ne saurait guère remonter plus haut ; — elle se termine au jour où rayonna enfin, sur le globe terrestre refroidi, la figure de l'homme.

Quand l'homme apparut, la surface de notre planète était depuis longtemps occupée. Jeté nu, sans défense, sans armes naturelles, sur cette terre qu'il venait disputer à des monstres dont l'hydre de Lerne et le sanglier d'Erymanthe n'ont été que le souvenir

affaibli, comment l'homme a-t-il pu soutenir la lutte qui, pour tant d'autres espèces supérieures à la sienne par la force, par l'agilité, par l'acuité des sens, devait aboutir si promptement à la destruction totale? L'homme a lutté pourtant : il a lutté et il a vaincu. Ce qui sauva notre espèce dans sa détresse extrême, ce fut — laissez-moi emprunter les expressions mêmes d'un de nos confrères, d'un oracle en fait d'anthropologie, de M. de Quatrefages, — ce qui sauva notre espèce, ce fut « le *je ne sais quoi* qui fait d'un organisme tout animal un homme. »

Loin de moi la pensée de blâmer la circonspection respectueuse de la science; je réclame seulement le bénéfice de mon ignorance : j'ai le droit d'être plus audacieux que vous, parce que mes paroles n'ont pas la même portée. Ce qui sauva l'homme, ce qui lui garantit tout à la fois la vie et l'empire, votre je ne sais quoi en un mot, ne serait-il pas simplement le principe immortel et divin dont tant de grands esprits ont eu l'intuition et ont proclamé l'existence? Si tout ce qui respire est destiné à se perdre un jour dans la masse confuse de l'univers, si rien ne nous distingue du reste des animaux, comment osons-nous encore nous arroger le droit de torturer nos frères? La chasse ne devient-elle pas un meurtre, la vivisection un crime?

Je sais bien que tous les humains ne sont pas faits de la même argile, que s'il en coûte peu d'animer du feu du ciel l'Apollon du Belvédère et la Vénus de Milo, les Fuégiens, les Hottentots, les Papous auront plus de peine à trouver des Prométhées. Ces races disgraciées ont pourtant les mêmes droits que nous à l'héritage d'Adam et d'Eve. Écoutez à ce sujet l'éminent confrère dont j'invoquais tout à l'heure l'autorité : « Depuis les premières années de ce siècle, m'a dit M. de Quatrefages, les anthropologistes se sont partagés en deux camps : les uns admettent l'existence de plusieurs *espèces* humaines, ce sont les *polygénistes;* les autres font sortir tous les hommes d'une seule et même souche. Ils ne voient dans les différences qui distinguent les divers groupes humains, que des caractères de *races :* ce sont les monogénistes. » M. de Quatrefages est le champion convaincu du monogénisme. Notre espèce, suivant lui, a d'abord été cantonnée sur un point unique du globe : dès les temps quaternaires, elle avait peuplé la terre. En changeant de milieu, en se créant les conditions d'existence les plus diverses, l'homme devait inévitablement faire varier ses caractères secondaires. M. de Quatrefages a voulu, avant tout, rester naturaliste. Est-ce sa faute ou celle de son sujet, s'il s'est montré excellent philosophe?

Tous ces maîtres dont il m'est donné de recueillir avec avidité les leçons, finiraient par m'entraîner bien loin de ma sphère, pour me faire oublier, à votre juste scandale, mon incompétence. Il est temps que je me souvienne de la section à laquelle j'appartiens. Ce n'est qu'en ma qualité de marin et de navigateur que j'ai le droit d'élever la voix sous cette coupole.

La marine de nos jours ne ressemble guère à la marine que j'ai connue dans ma jeunesse. Elle diffère peu cependant de la marine de 1870 et de 1871. Ce sont surtout les idées stratégiques qui, depuis 1871, ont changé. On cherchait la force; on poursuit aujourd'hui la vitesse. Sous ce rapport, on a fait des pas de géant. L'Atlantique se traverse en huit jours et les tempêtes ne comptent plus. L'Océan est littéralement dompté. M. de Lesseps pourra, quand vous voudrez, vous en confirmer l'assurance.

Hâtez-vous seulement de l'interroger, car notre confrère va peut-être bientôt repartir pour un nouveau voyage. C'est un esprit inquiet : « Je ne puis, disait-il, quand l'Académie française l'accueillit dans son sein, je ne puis vous promettre de rester bien tranquille dans ce fauteuil. »

Les allures excessives de nos grands oiseaux de mer, le besoin immodéré d'abréger les distances ont complètement modifié les procédés de navigation. A toute heure du jour ou de la nuit, les lunettes des sextants sont braquées vers le ciel. Il faut une base à la mesure des angles sur lesquels s'appuient nos calculs. Cette base, l'horizon de la mer jusqu'ici nous l'avait fournie : ligne incertaine souvent, ligne, durant la nuit, trop facile à confondre avec la moindre ride que produit le souffle de la brise sur les eaux. Une ingénieuse invention — vous allez tout à l'heure la récompenser — ne tardera pas

à nous affranchir de cette servitude gênante. Nous porterons désormais l'horizon au bout de nos lunettes. Il y a près de trois siècles qu'on retournait de tous côtés le problème. S'inspirant des idées de l'illustre académicien qui le premier nous fit toucher du doigt le mouvement de la terre, M. le capitaine de vaisseau Fleuriais a trouvé la solution. Nous possédons, grâce à lui, un instrument capable de garder invariablement la verticale, malgré les mouvements les plus désordonnés du roulis.

La fameuse ballade, décidément, a menti : ce ne sont pas les morts seuls qui vont vite ; les navires aussi s'en mêlent. Gare aux rencontres ! Gare surtout aux cailloux ! Ah ! les cailloux ! quel cauchemar perpétuel pour nos gigantesques cétacés ! Une coque de vingt millions de francs peut trébucher sur la moindre aiguille de granit. La Méditerranée n'a guère, il est vrai, de ces pièges ; les mers du Nord en sont semées. Chacun a ses préoccupations ; je ne dissimulerai pas les miennes. Le tirant d'eau, voilà l'ennemi ! J'ai vu la marine impuissante quand la patrie succombait : je désire ardemment qu'elle ne soit plus, le cas se représentant, exposée à une inaction aussi douloureuse.

Je ne vous entretiendrai pas des questions qui divisent en ce moment les esprits ; je vous dirai seulement : Dans les périodes de transformation, ce sont toujours les meilleurs officiers que vous trouverez le plus rebelles au changement. Bayard n'eût jamais consenti à munir ses soldats d'arquebuses ; combien de fins manœuvriers essayaient encore, avant la guerre de Crimée, d'écraser dans son œuf la marine à vapeur ! Je l'avouerai à ma honte : j'en étais !

On a fait de si belles choses avec la marine à voiles ! On a forcé l'entrée du Tage et celle de la Tamise ; on a bloqué l'Escaut en plein hiver. La marine à vapeur n'en ferait peut-être pas autant. Si l'inventeur des galiotes à bombes, Renau d'Élisagaray, si le vainqueur du combat de Mahon, le célèbre marquis de la Galissonnière, si l'héroïque commandant du *Magnanime*, le marquis d'Albert, si Chabert, Fleurieu, Borda, Bougainville, Rosily-Mesros, Rossel, Freycinet, Roussin, Bravais, Duperrey, Du Petit-Thouars, — ils ont tous appartenu à notre Académie, — sortaient de leur tombeau, vous les verriez, j'en suis convaincu, s'accrocher encore d'une main désespérée à leurs vieux huniers.

Vous avez, Messieurs, par deux fois, à des intervalles bien rapprochés, appelé la section de géographie et navigation aux honneurs de la présidence. Ne craignez-vous pas qu'on vous soupçonne d'une prédilection exagérée pour la marine ? Il y a quelques années, s'il m'en souvient bien, on vous proposa de modifier le nom de notre pacifique section, d'y comprendre, sous un nouveau titre, toutes les sciences militaires : l'Académie repoussa jusqu'à la pensée de ce projet. Peut-être intérieurement l'Académie se reprochait-elle de n'avoir que déjà trop contribué à rendre, sans le vouloir, la guerre plus meurtrière. L'étiquette qu'on lui recommandait, bien que séduisante, pouvait imprimer un nouvel élan à des recherches dont l'homme, en sa furie, se serait empressé de faire un funeste usage. L'Académie se retrancha derrière ses traditions : elle sera toujours au fond de l'avis de M. Hubert.

M. Hubert ! Ce nom ne vous dit rien peut-être : il fut pourtant fameux autrefois, presque aussi fameux que l'a été à une époque plus rapprochée de nous, le nom de notre grand ingénieur, de notre regretté et sympathique confrère, de M. Dupuy de Lôme.

J'ai connu, dans ma jeunesse, M. Hubert. Ce fut lui qui construisit le *Sphinx*, le premier navire à vapeur français qui ait marché. Sentant un jour, au milieu du bal, le parquet fléchir et se relever sous les pas des valseurs, M. Hubert ne put retenir ce cri du cœur : « Que de force perdue ! » murmura-t-il à l'oreille du préfet maritime. Si la danse est une consommation de force sans profit, que dirons-nous de l'art de détruire !

Un noble et puissant vaisseau, pareil au cygne majestueux qui fend l'onde, sera brusquement arrêté dans sa course par cet engin sournois que notre honorable confrère, l'amiral Pâris, appelait, il y a quelques jours, « l'ignoble torpille » ; il disparaîtra dans le gouffre, arrachant, je ne dis pas seulement au philosophe, mais au marin même qui

l'aura frappé, un involontaire gémissement? Est-ce la guerre cela? Est-ce la guerre telle que, depuis Homère, l'ont chantée les poètes? Même après l'invention déplorée de la poudre, la lutte prolongée avec ses nuages de fumée sillonnés par l'éclair du canon, entourait encore le front des combattants d'une sorte d'auréole; la guerre d'apothicaire — ainsi la qualifiait une indignation généreuse — l'action foudroyante, inattendue, des substances explosives, c'est la destruction triste. Pourquoi, dans cette voie, ne pas rétrograder jusqu'à l'empoisonnement des fontaines?

Il faut pourtant en prendre son parti. La guerre n'est pas un jeu; elle n'a ni pitié ni scrupules : la guerre ne connaît qu'un frein — la crainte des représailles. C'est pour cela qu'il convient de ne faire jamais que des guerres justes. Quand Canaris étreint des flammes de son brûlot les flancs du trois-ponts qui porte le capitan-pacha, vous est-il arrivé de prendre parti pour la victime? Que la science continue donc avec sérénité de nous fournir des armes, l'usage que nous en ferons ne lui donnera pas lieu, je l'espère, de s'en repentir. La marine française — je ne suis pas le seul à lui rendre cette justice — est une marine instruite. Ce qui vaut encore mieux, c'est une marine dévouée. Le sentiment du devoir s'y rencontre à tous les degrés de la hiérarchie. Au cœur de chacun de nos officiers, de chacun de nos matelots, vous trouverez la vieille devise inscrite au fronton de nos dunettes : « Honneur et patrie. » Vous y trouverez aussi le culte du bon ordre et de la discipline.

A tous ces titres, j'ose prier l'Académie, la grande dispensatrice des lauriers scientifiques, de nous conserver ses sympathies.

PRIX DÉCERNÉS EN 1886.

GÉOMÉTRIE.

Grand prix des sciences mathématiques. — Étudier les surfaces qui admettent tous les plans de symétrie de l'un des polyèdres réguliers. Le prix est décerné à M. Édouard Goursat. Une mention honorable est accordée à M. Lecornu.

Prix Francœur. — Le prix est décerné à M. Émile Barbier.

MÉCANIQUE.

Prix extraordinaire de six mille francs. — Progrès de nature à accroître l'efficacité de nos forces navales. La commission a décerné à M. Fleuriais un prix de quatre mille francs et à M. de Bernardières un prix de deux mille francs.

Prix Poncelet. — Le prix est décerné à M. Émile Picard.

Prix Montyon. — Le prix est décerné à M. de Rozé.

Prix Plumey. — Le prix est décerné à M. de Bussy.

ASTRONOMIE.

Prix Lalande. — Le prix est décerné à M. O. Backlund.

Prix Damoiseau. — Le prix est décerné à M. Souillard. Un encouragement de mille francs est accordé à M. Obrecht.

Prix Valz. — Le prix est décerné à M. Bigourdan.

PHYSIQUE.

Grand prix des sciences mathématiques. — Perfectionner en quelque point important la théorie de l'application de l'électricité à la transmission du travail. Le concours est prorogé à l'année 1888.

Prix Bordin. — Perfectionner la théorie des réfractions astronomiques. Le prix est décerné à M. Radau.

STATISTIQUE.

Prix Montyon. — La commission, après avoir fait mention du dispensaire Furtado-Heine, hors ligne et hors concours, décerne le prix à M. le docteur Socquet. Elle accorde

une mention exceptionnellement honorable à M. le docteur Cazin, un rappel de mention très honorable à M. Victor Turquan, une mention honorable à M. Mireur et à M. le docteur Longuet, et cite honorablement dans le rapport M. Sorbes, M. Aubert, M. Chauvel.

CHIMIE.

Prix Jecker. — Le prix est partagé entre M. Colson et M. Œchsner de Coninck.

GÉOLOGIE.

Prix Vaillant. — Le prix est décerné à MM. Michel Lévy, Marcel Bertrand, Barrois, Offret, Kilian, Bergeron. La commission accorde un encouragement de mille francs à M. de Montesson.

BOTANIQUE.

Prix Barbier. — Le prix est décerné à M. Eugène Collin.

Prix Desmazières. — Le prix est décerné à MM. Henri van Heurck et A. Grunow.

Prix de La Fons Mélicocq. — Le prix est partagé entre MM. Gaston Bonnier et G. de Layens d'une part, et M. E.-G. Camus d'autre part.

Prix Montagne. — Le prix est décerné à M. le docteur Quélet.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE.

Prix Thore. — Le prix est décerné à M. Peragallo.

Prix Savigny. — La commission déclare qu'il n'y a pas lieu de décerner le prix.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Prix Montyon. — La commission décerne trois prix de deux mille cinq cents francs chacun à M. le docteur Léon Collin, à MM. les docteurs Dejerine et Landouzy, à M. le docteur Oré. Elle accorde trois mentions honorables de quinze cents francs chacune à MM. Cadéac et Malet, à M. le docteur Masse et à M. le docteur A. Olivier. Elle cite honorablement dans le rapport MM. Riant, van Merris, Fr. Glénard, Lutaud et Douglass Hogg, Martel, Trasbot, F. Roux, van Ermengen.

Prix Bréant. — La commission accorde à M. Duflocq une récompense de deux mille francs, et à MM. Guérard et Thoinot quinze cents francs chacun.

Prix Godard. — Le prix est décerné à M. le docteur Bazy.

Prix Lallemand. — Le prix est décerné à M. Vignal.

PHYSIOLOGIE.

Prix Montyon. — Le prix est décerné à M. Gréhant. Une mention honorable est accordée à M. Assaky.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE.

Prix Gay. — Le prix est décerné à M. Ph. Hatt.

PRIX GÉNÉRAUX.

Prix Montyon, arts insalubres. — La commission décerne à MM. Appert frères un prix de deux mille cinq cents francs et un prix de même valeur à M. Kolb.

Prix Thémont. — Le prix est décerné à M. Moureaux.

Prix Gegner. — Le prix est décerné à M. Valson.

Prix Delalande-Guérineau. — Le prix est décerné à M. le docteur Hyades.

Prix Jean Reynaud. — Le prix est décerné à M. Pasteur.

Prix Ponti. — Le prix est décerné à MM. Renard et Krebs.

Prix Laplace. — Le prix est décerné à M. Brisse (Édouard-Adrien), sorti le premier, en 1886, de l'Ecole polytechnique, et entré à l'Ecole des mines.

RAPPORTS SUR QUELQUES PRIX.

STATISTIQUE.

Prix Montyon. — Rapport de M. le baron Larrey sur la statistique du dispensaire Furtado-Heine et sur les travaux de M. le docteur Cazin.

La commission du prix Montyon de statistique, parmi les travaux nombreux et remarquables qu'elle a examinés cette année, a cru devoir d'abord signaler, hors ligne et hors concours, M^me^ Furtado-Heine, qui a donné son nom à un magnifiqne dispensaire fondé par sa munificence.

Le *dispensaire Furtado-Heine* est destiné au traitement gratuit des enfants pauvres ou de ceux de la classe ouvrière, atteints d'affections chroniques, telles que la scrofule, la tubercolose, le rachitisme, ou d'autres maladies réputées incurables, et à peu près privés des secours de l'Assistance publique, sinon exclus de la plupart des hôpitaux.

Cette fondation toute nouvelle et essentiellement charitable fonctionne à peine depuis trois années, sans distinction aucune de nationalité ou de religion, et déjà l'affluence des petits malades amenés aux consultations diverses du dispensaire dépasse, par milliers, toutes les prévisions.

Les *relevés statistiques du dispensaire Furtado-Heine* en démontrent la proportion, pour la période des deux premières années 1884-1885, et promettient les plus sûrs développements d'une œuvre non seulement reconnue d'utilité publique, mais digne de la reconnaissance nationale.

C'est, enfin, un devoir pour la Commission de Statistique de signaler cette œuvre de bien à la haute appréciation de l'Académie.

La Commission désigne ensuite, sinon en première ligne, du moins au second rang, M. le docteur H. Cazin, médecin de l'hôpital maritime de Berck, pour un ouvrage de vraie valeur, intitulé : *De l'influence des bains de mer sur la scrofule des enfants*, formant un volume grand in-8° de près de 600 pages, avec un grand nombre de planches (appareils, vues, cartes, plans et tableaux statistiques).

Cet ouvrage, couronné, il y a deux ans, par l'Académie de Médecine, traite un sujet de la plus haute importance pour l'hygiène publique, appliquée à la thérapeutique et spécialement à la prophylaxie de l'une des maladies les plus fréquentes et les plus graves de l'enfance.

La première partie est l'histoire générale du sujet, traitée avec une vaste érudition, étendue à tous les pays et appuyée sur une bibliographie précise et complète. L'auteur examine d'abord l'influence de l'air marin sur l'organisme des scrofuleux, dans toutes ses parties, et d'après le degré de fréquence de la maladie dans les divers départements de la France. Il étudie l'eau de mer selon chacune de ses propriétés; puis le bain de mer froid, chaud, et les autres modes d'emploi de l'eau de mer, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur; il discute le choix d'une plage pour le traitement de la scrofule et insiste sur la prophylaxie par les bains de mer; il passe en revue les diverses manifestations scrofuleuses susceptibles de guérison, à leur origine, par ce traitement. L'énumération en serait inutile ici. Disons seulement qu'à chacun de ces états morbides se rapportent les tableaux statistique les mieux faits et les plus méthodiques.

Le docteur Cazin examine ensuite l'opportunité des bains de mer, avant et après l'emploi des eaux minérales, auxquelles on pourrait d'ailleurs les substituer souvent, selon nous, avec avantage dans l'armée. La contre-indication du traitement marin, la durée du séjour, le choix de la saison et les opérations chirurgicales, au bord de la mer, complètent cette première partie, avec les développements nécessaires.

La seconde partie de l'ouvrage présente l'étude des hôpitaux, ainsi que des stations maritimes pour les scrofuleux, en Angleterre, en Italie, dans d'autres contrées étrangères, et en France, dont Berck-sur-Mer offre aujourd'hui le modèle.

Le livre du docteur Cazin est donc une étude bien complète, à la fois nouvelle et approfondie, de la question statistique des bains de mer appliquée à la scrofule des enfants.

La commission, faute d'un second prix, accorde à M. le docteur H. Cazin une mention exceptionnellement honorable.

CHIMIE.

Prix Jecker. — Rapport sur les travaux de M. Colson, par M. Fremy.

M. Colson, ancien élève de l'Ecole polytechnique, est actuellement répétiteur de chimie à cette école.

En choisissant quelques exemples dans l'œuvre scientifique de M. Colson, qui est déjà étendue, car elle comprend plus de trente publications, il nous sera facile de faire ressortir son caractère original et élevé.

On trouve ces qualités essentielles dans les travaux de M. Colson sur la combinaison du silicium avec le carbone.

S'inspirant de la grande découverte de Gay-Lussac qui a démontré que le carbone et l'azote peuvent s'unir entre eux pour former un radical composé, le cyanogène, qui présente tous les caractères d'un corps simple. M. Colson a voulu rechercher si le carbone ne pourrait pas s'unir à un autre élément, tel que le silicium, et former ainsi une sorte de radical composé.

C'est ce problème important qui a été abordé par M. Colson en travaillant tantôt seul, tantôt en collaboration avec M. Schützenberger.

Ces deux chimistes ont constaté d'abord un fait capital, c'est que le corps, obtenu par Wöhler en chauffant du silicium dans un creuset brasqué et qu'il avait considéré comme un azoture de silicium, est un composé ternaire contenant 24 pour 100 de carbone et qui correspond à la formule Si^2C^2Az.

Des expériences décisives ont établi que, dans ce corps, le carbone ne s'y trouve pas à l'état de simple mélange, mais bien de véritable combinaison.

En effet, dans ce composé ternaire, le carbone est, en quelque sorte, à l'état dissimulé ; il ne brûle pas même dans l'oxygène porté au rouge.

Pour mettre le carbone en évidence et pour le doser à l'état d'acide carbonique, il a fallu avoir recours à la combustion par le chromate de plomb.

Ce composé ternaire de silicium, de carbone et d'azote a été obtenu par une autre méthode qui consiste à faire passer au rouge du cyanogène sur le silicium.

Ces premiers faits étant une fois constatés, M. Colson continua seul l'étude de cette importante question. Si le corps précédent Si^2C^2Az peut être considéré comme une combinaison d'azote avec un radical Si^2C^2, M. Colson a compris que, pour confirmer cette hypothèse, il fallait combiner le carbure de silicium Si^2C^2 avec d'autres corps simples.

C'est ce résultat qui a été obtenu en unissant le carbosilicium à l'oxygène et au soufre.

MM. Schützenberger et Colson ont constaté d'abord que, lorsqu'on chauffe au rouge le silicium dans un courant d'acide carbonique, on produit un corps oxydé qui a pour formule Si^2C^2O.

Ce corps oxygéné n'est pas le seul qui ait été découvert : M. Colson a reconnu que, par l'action prolongée de l'air et de l'éthylène, passant à une haute température sur le silicium, il se forme un nouveau corps oxydé ayant pour formule $SiCO^3$.

Il existe donc deux corps oxygénés qui peuvent être considérés comme deux oxydes d'un radical Si^2C^2.

Pour appuyer l'idée générale qui le dirigeait dans ces travaux, M. Colson a voulu combiner au soufre le carbure de silicium.

Il y est arrivé, en faisant agir la vapeur de sulfure de carbone sur le silicium porté à une température élevée : il a obtenu ainsi un composé sulfuré ayant pour formule Si^4C^4S.

Tel est le résumé des belles recherches de M. Colson sur la combinaison du silicium avec le carbone.

M. Colson a publié des travaux nombreux et d'un grand intérêt sur la chimie organique.

Ce qui leur donne un caractère spécial, c'est que l'auteur a toujours appliqué, dans ses études sur les corps qu'il découvrait, les ressources que pouvaient lui fournir la physique, la cristallographie et les déterminations thermiques. Il est arrivé ainsi à caractériser des corps nouveaux et à expliquer des transformations isomériques qui auraient sans doute échappé à des investigations exclusivement chimiques.

Pour montrer toute la fécondité de la méthode générale suivie par M. Colson, il suffit de jeter les yeux sur la liste des corps qu'il a découverts dans son grand travail sur les alcools aromatiques. On y trouve :

1° L'alcool métatoluique ;
2° L'alcool orthotoluique ;
3° Le glycol métaxylénique et ses éthers simples ;
4° Le glycol orthoxylénique et ses éthers simples ;
5° Le glycol mésitylénique ;
6° Le glycol mésitylénique bromé ;
7° La glycérine mésitylénique ;

c'est-à-dire deux alcools nouveaux, quatre glycols et une nouvelle glycérine.

Tous les chimistes savent que de pareils corps présentent une grande importance et donnent naissance à une quantité presque innombrable de dérivés.

Ces belles recherches ont reçu la sanction de la Faculté des sciences ; elles ont fait obtenir à M. Colson le titre de Docteur ès sciences.

Dans un autre travail sur les oxydes mixtes aromatiques, M. Colson a découvert une méthode générale qui permet de transformer ces oxydes en aldéhydes.

S'appuyant sur les belles observations de notre savant confrère M. Cahours, qui ont prouvé tout le parti que l'on pouvait tirer du perchlorure de phosphore dans les recherches de chimie organique, M. Colson a eu l'idée de faire agir ce réactif sur les oxydes mixtes aromatiques : il a reconnu que, dans ce cas, ces oxydes se transformaient en aldéhydes aromatiques.

Ce fait capital étant trouvé, M. Colson a dû penser que le perchlorure de phosphore pourrait être employé pour attaquer les groupements gras des carbures mixtes, tels que le toluène, les xylènes, etc.

Le travail prenait alors un développement considérable et nécessitait de nombreuses expériences.

Pour les exécuter, M. Colson a eu recours à la collaboration de son ami M. Gautier et les résultats suivants furent alors constatés.

1° Le perchlorure de phosphore permet d'introduire dans les molécules de méthylbenzines des quantités de chlore limitées, que l'on peut prévoir à l'avance.

2° Dans certaines séries, le chlore attaque exclusivement les groupes méthyles.

3° En entrant dans les molécules organiques, le chlore du perchlorure de phosphore se partage entre les groupes méthyles, de telle façon qu'en faisant agir deux équivalents de perchlorure sur la molécule de méthylbenzine, on obtient des éthers bichlorhydriques.

De même, avec quatre équivalents de perchlorure, on produit des tétrachlorures appelés aldéhydiques, parce que, sous l'influence de l'eau bouillante, ils donnent naissance à des aldéhydes.

Ces réactions si nettes ont permis de faire la synthèse de trois aldéhydes.

Le chlore agissant en excès a produit des hexachlorures qui donnent, sous l'influence de l'eau, des acides bibasiques.

Cinq équivalents de chlore, réagissant sur un équivalent d'orthoxylène, donnent un pentachlorure qui produit, en se décomposant par l'action de l'eau, un aldéhyde acide qui est le premier corps de ce genre connu dans la série aromatique.

Ces travaux, poursuivis avec une grande persévérance, ont conduit, comme on le voit, à des résultats qui intéressent les parties les plus importantes de la chimie organique.

Après avoir constaté le mérite et l'originalité de toutes ces recherches, exécutées dans des conditions difficiles, la section de chimie a décerné à M. Colson la moitié du prix Jecker.

Rapport sur les travaux de M. Oechsner de Coninck; par M. Friedel.

M. Oechsner de Coninck a été élevé à bonne école : il fut pendant plusieurs années l'élève de notre regretté confrère Würtz, avant de devenir son préparateur. Aussi n'y a-t-il pas lieu de s'étonner que, dans le courant de treize années, il ait publié un grand nombre de recherches originales, exécutées avec beaucoup de soin, avec un esprit de suite digne d'éloges et dont plusieurs présentent un véritable intérêt.

Après s'être essayé d'abord dans quelques travaux de vérification ou d'analogie et avoir, entre autres, découvert un alcool hexylique secondaire par hydrogénation de l'acétone correspondante, et en même temps une pinacone ou glycol tertiaire, M. Oechsner de Coninck s'est voué entièrement, à partir de 1879, à l'étude des bases pyridiques et quinoléiques. C'est là un sujet aussi important que difficile, dont il est à peu près seul à s'occuper en France, puisqu'en regard de tant de recherches publiées en Angleterre, en Autriche, en Allemagne, nous ne pouvons placer que quelques expériences isolées de Würtz, et les travaux de notre savant confrère M. Cahours, faits en commun avec M. Etard, sur les relations entre la nicotine et les composés de ces groupes.

Il est pourtant facile de comprendre tout l'intérêt qui s'attache à ces études. Des faits découverts récemment, il paraît ressortir avec une très grande probabilité que plusieurs des alcoloïdes naturels, dont la synthèse serait une véritable conquête, renferment des groupes pyridiques ou quinoléiques, c'est-à-dire des groupements atomiques, analogues à ceux de la benzine ou de la naphtaline, dans lesquels un atome de carbone uni à un atome d'hydrogène se trouverait remplacé par un atome d'azote.

C'est guidé par cet ordre d'idées que M. Ladenburg est parvenu récemment à reproduire la conicine, qui est, d'après lui, une α-propylpipéridine.

Il est donc nécessaire d'étudier les isoméries nombreuses que peuvent présenter les dérivés pyridiques et quinoléiques, comme ceux de la benzine et de la naphtaline.

M. Oechsner de Coninck a entrepris d'abord l'examen de la quinoléine brute provenant de la distillation de la cinchonine avec la potasse.

Il y a reconnu l'existence de deux lutidines, c'est-à-dire de deux diméthylpyridines ou éthylpyridines isomériques et de deux collidines (triméthylpyridines ou éthylméthylpyridines) isomériques, qu'il est parvenu à séparer.

Il y a trouvé également une petite quantité de tétrahydroquinoléine, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de Wischnegradsky, suivant laquelle les groupes pyridiques et quinoléiques existeraient dans les alcaloïdes à l'état d'hydrures.

L'oxydation de la β-lutidine lui a fourni l'acide nicrotianique, rendant ainsi probable l'existence dans ce composé d'une seule chaîne latérale hydrocarbonée.

Celle de la β-collidine a donné un acide homologue du précédent et que M. Oechsner a nommé pour cette raison *homonicotianique*: celui-ci présente la plus grande analogie avec l'acide nicotianique et se dédouble par la distillation avec un excès de chaux en acide carbonique et picoline. Ceci indique pour la β-collidine l'existence de deux chaînes latérales, l'une méthylique, l'autre éthylique.

Les produits de l'action de la potasse sur la brucine lui ont donné également de la β-lutidine de deux collidines isomériques; mais il n'a pas trouvé, parmi les bases quinoléiques, celles supérieures à la dispoline.

M. Oechsner de Coninck a porté son attention sur une réaction qui distingue nettement les bases quinoléiques des bases pyridiques : les chloroplatinates des premières sont stables et résistent à l'action de l'eau bouillante; sauf en présence d'un excès de

base libre, ceux des bases pyridiques au contraire sont modifiés, ainsi que l'a montré Anderson, avec pertes de deux molécules d'acide chlorhydrique.

On a donc là un moyen de séparer les deux catégories de bases; mais on peut aller plus loin. Toutes les bases pyridiques ne sont pas ainsi modifiées avec la même facilité : celles du goudron de houille le sont moins rapidement que celles de la cinchonine et de la brucine, et celles de l'huile de Dippel le sont moins encore. C'est donc là encore un caractère distinctif important et un moyen de séparation d'autant meilleur que les sels modifiés sont stables et peuvent facilement être obtenus purs.

Les chloroplatinates des bases hydropyridiques et hydroquinoléiques sont encore plus facilement altérables que ceux des bases pyridiques.

M. Oechsner s'est servi, entre autres, de la comparaison des vitesses de transformation pour vérifier l'identité de la quinoléine synthétique de Skraup avec la quinoléine provenant de la cinchonine.

On trouve des différences analogues dans les vitesses avec lesquelles les iodures alcooliques, et particulièrement l'iodure d'éthyle, se combinent avec les bases pyridiques de diverse provenance.

M. Oechsner de Coninck s'est également occupé de l'hydrogénation des bases pyridiques, et celle de la β-collidine provenant de la cinchonine lui a fourni une base qui est isomérique avec la cicutine ou identique avec elle. Elle possède, avec la même composition, les mêmes propriétés physiologiques.

Ceci nous conduit à dire que M. Oechsner a étudié, avec la collaboration de MM. Marcus et Pinet, l'action physiologique de la plupart des bases qu'il a eues entre les mains et préparées à l'état de pureté; il a eu l'occasion de constater chez plusieurs d'entre elles une action antiseptique et une action antipyrétique très marquées. On sait d'ailleurs que plusieurs corps de cette série ont été proposés comme médicaments.

Nous n'avons pas cité tous les travaux de M. Oechsner de Coninck; ceux que nous venons de résumer rapidement nous paraissent suffire pour lui assigner une place honorable parmi les jeunes savants, desquels l'Académie est en droit de beaucoup attendre, puisqu'ils ont déjà fait leurs preuves, et pour le rendre digne de recevoir la moitié du prix Jecker.

L'Académie adopte successivement les conclusions de ces rapports.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE.

Prix Thore. — Rapport de M. Émile Blanchard sur les travaux de M. Peragallo.

La commission a distingué un intéressant ouvrage ayant pour objet les insectes nuisibles aux arbres les plus précieux de la région des Alpes maritimes. L'auteur, un entomologiste de Nice, M. Peragallo, a traité avec compétence des habitudes, des mœurs, des conditions d'existence de nombreuses espèces et des moyens de les détruire. Il a tracé successivement l'histoire des espèces les plus préjudiciables au figuier, au citronnier et à l'oranger, au caroubier, au chêne vert et au chêne-liège, à la vigne.

A l'égard de l'olivier, l'étude a été poursuivie avec un soin particulier. C'est qu'en effet l'arbre qui constitue une des grandes richesses de nos départements méridionaux subit les plus graves dommages de la présence d'un petit coléoptère bien connu (*Phlœotribus Oleæ*) qui, travaillant entre l'écorce et l'aubier, fait périr les jeunes branches, et d'une mouche plus connue encore, la mouche de l'olive (*Dacus Oleæ*), qui occasionne des pertes énormes dans la récolte du fruit. M. Peragallo a tiré avantage de la plupart des observations antérieures, qu'il ne manque pas de signaler; mais il a fourni en outre des études personnelles qui méritent d'être appréciées. L'ouvrage de l'entomologiste de Nice est appelé à rendre les plus réels services aux propriétaires et aux cultivateurs du midi de la France. Aussi la commission propose d'accorder le prix Thore, pour l'année 1886, à M. Peragallo.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées.

PRIX GÉNÉRAUX.

Prix Montyon, arts insalubres.

Rapport de M. Fremy *sur les travaux de M.* Kolb.

La grande industrie chimique qui produit l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, la soude, le chlorure de chaux, le chlorate de potasse, etc., soulève des questions qui intéressent l'hygiène et la salubrité.

Les directeurs des usines de produits chimiques ont à préserver leurs ouvriers et leur voisinage des émanations, souvent dangereuses, résultant des opérations qu'ils exécutent.

La commission des arts insalubres avait donc à examiner les perfectionnements qui, au point de vue de la salubrité, ont été introduits dans la fabrication des produits chimiques.

Elle savait bien que les beaux travaux de MM. Schlœsing et Rolland, sur la préparation de la soude à l'ammoniaque, avaient déjà assaini nos soudières; mais la fabrication de la soude n'est pas la seule opération dont les émanations sont à redouter dans les fabrications chimiques.

Parmi les industriels qui ont introduit les plus grands perfectionnements dans leurs usines, au point de vue de la salubrité, la commission signale surtout M. Kolb, qui dirige, depuis un grand nombre d'années, les manufactures de produits chimiques du Nord, fondées par Kuhlmann.

M. Kolb n'est pas seulement un habile fabricant, il est aussi un chimiste distingué; c'est en réunissant ces deux mérites qu'il a pu améliorer et assainir ses opérations.

S'occupant d'abord de l'industrie linière, qui est si importante dans nos départements du Nord, il a introduit des perfectionnements dans le rouissage, le dégommage et le blanchiment du lin, en faisant disparaître plusieurs inconvénients que ces opérations présentaient.

Appliquant ses études chimiques au traitement du lin, il a démontré que l'emploi intelligent de la soude caustique pouvait rendre les opérations moins insalubres et plus rapides.

Le blanchiment des tissus et leur lessivage exposaient souvent les ouvriers à l'action redoutable du chlore.

Les antichlores employés jusqu'alors étaient insuffisants. M. Kolb a reconnu, le premier, que le plus énergique et le moins inoffensif des antichlores était l'ammoniaque réagissant dans des conditions qu'il a fait connaître.

Depuis le travail de M. Kolb, cet antichlore s'est répandu dans presque tous les ateliers de blanchiment et rend de grands services.

De toutes les opérations qui s'exécutent dans les fabriques de produits chimiques, la condensation de l'acide chlorhydrique qui se forme dans les soudières par la réaction de l'acide sulfurique sur le sel est une des plus difficiles.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique non condensé agissent sur la santé des ouvriers et occasionnent des dommages réels aux agriculteurs voisins des usines.

M. Kolb est arrivé à une condensation aussi complète que possible, en construisant une colonne dans laquelle il fait arriver de l'eau à l'état pulvérisé. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique est presque complètement absorbé.

L'emploi de ce nouvel appareil a fait disparaître toutes les plaintes que l'on adressait autrefois aux soudières du Nord.

Dans la production de la soude par le procédé de Leblanc, le résidu insoluble du lessivage de la soude brute, connu sous le nom de *marc de soude*, constitue un des plus grands embarras de cette fabrication.

Le sulfure de calcium, qui forme le marc de soude, immobilise d'abord tout le soufre du sulfate; il occupe des terrains considérables; il dégage, sous des influences diverses, de l'acide sulfhydrique qui occasionne souvent de graves accidents.

En outre, ce sulfure, en s'oxydant à l'air, se transforme en bisulfure soluble et donne ces *liqueurs jaunes* qui, en arrivant dans les rivières, rendent leur eau insalubre.

M. Kolb n'a pas seulement assaini les opérations qui se rapportent à la régénération du soufre contenu dans les marcs de soude; mais il a employé ces résidus pour combattre, en partie, l'insalubrité que présente souvent la fabrication du chlorure de chaux.

Tout le monde sait que, au moment du déchargement des chambres dans lesquelles se produit le chlorure, les ouvriers sont exposés à des crachements de sang et à des suffocations produites par le chlore qui reste en excès dans les chambres.

M. Kolb a trouvé d'abord le moyen de soulager immédiatement les ouvriers, en employant la vapeur d'éther. Mais, pour rendre le déchargement des chambres à chlore moins dangereux, il a fait placer à la tête des chambres un ventilateur qui fait passer l'air chargé de chlore sur du marc de soude qui absorbe rapidement tout élément chloré, avant l'entrée des ouvriers dans les chambres.

Le marc de soude a été également employé avec avantage pour absorber les vapeurs nitreuses dans la fabrication d'acide sulfurique.

En visitant les usines de M. Kolb, nous avons constaté toute l'efficacité des procédés que cet habile industriel a employés pour améliorer ses fabrications, au point de vue de la salubrité.

La commission des arts insalubres a pensé qu'elle ne devait pas laisser de pareils efforts sans récompense et elle n'a pas hésité à décerner à M. Kolb un prix Montyon de *deux mille cinq cents francs.*

Les conclusions de ces rapports sont successivement adoptées.

Séance du 3 janvier 1887. — L'Académie procède à la nomination d'un vice-président pour 1887, lequel doit être choisi, cette année, dans l'une des sections des sciences mathématiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 58 :

M. Janssen obtient.	44	suffrages.
M. Phillips	9	—
M. Lœwy	3	—

Il y a deux bulletins blancs.

M. Janssen, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé vice-président pour l'année 1887.

Conformément au règlement, le président sortant de fonctions doit, avant de quitter le bureau, faire connaître l'état où se trouve l'impression des recueils que l'Académie publie et les changements survenus parmi les membres et les correspondants de l'Académie.

M. l'amiral Jurien de la Gravière fait cet exposé, qui offre peu d'intérêt.

L'Académie reprend ensuite la continuation de ses travaux.

— M. le Ministre de l'instruction publique et des beaux-arts transmet à l'Académie l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Sappey dans la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de feu M. Henri Milne-Edwards.

Sur l'invitation de M. le président, M. Sappey prend place parmi ses confrères.

— Nouvelle méthode de la détermination de la constante de l'aberration, par M. Lœwy.

— Des rapports des laticifères avec le système fibrovasculaire et de l'appareil aquifère des *Calophylum* de M. J. Vesque, par M. A. Trécul.

— Observations actinométriques faites en 1886 à l'observatoire de Montpellier. Note de M. A. Crova.

— Sur la série de Maclaurin, dans le cas d'une variable réelle. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Tisserand.

— Sur une classe d'équations différentielles. Note de M. Émile Picard, présentée par M. Hermite.

— Observations relatives à une note récente de M. P. Serret sur un théorème de géométrie. Lettre de M. Lindeloff à M. le secrétaire perpétuel.

— Sur le problème de la distribution électrique. Note de M. H. Poincaré, présentée par M. Hermite.

— Remarques relatives aux observations de M. Hirn sur l'écoulement des gaz. Note de M. Hugoniot, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait. Note de M. Félix Lucas, présentée par M. Cornu.

— Sur la nature des actions électriques dans un milieu isolant. Deuxième note de M. A. Vaschy, présentée par M. Cornu.

— Sur la pression électrique et les phénomènes électro-capillaires. Note de M. Duhem, présentée par M. Debray.

— Sur un phosphate de silice hydraté. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Margottet.

— Action du soufre sur l'ammoniaque et sur quelques bases métalliques en présence de l'eau. Note de M. J.-B. Senderens, présentée par M. Troost.

— Sur les tensions maxima de vapeur de l'acétate de soude. Note de M. H. Lescoeur, présentée par M. Troost.

— Sur la préparation des isobutylamines. Note de M. H. Malbot, présentée par M. Friedel.

— Isomérie des camphols et des camphres. Camphols de garance, de Bornéo et de Succin. Note de M. Alb. Haller, présentée par M. Berthelot.

« En résumé, de l'ensemble de nos études sur les camphols naturels, il est permis de tirer les conclusions suivantes :

« 1° Tous ces camphols sont chimiquement identiques; ils ne diffèrent entre eux que par leur action sur la lumière polarisée.

« 2° Les camphols de garance, de valériane, de N'gai, de Bang-Phiên possèdent le même pouvoir rotatoire moléculaire à gauche $(\alpha)_D = -37°$ environ. Le camphre correspondant à ces camphols est identique au camphre de matricaire.

« 3° Le camphol du *Dryobalanops camphora* a un pouvoir rotatoire égal à celui des camphols ci-dessus, mais de sens contraire, $(\alpha)_D = +37°$ environ. Les dérivés, camphre, acide camphorique, camphre monobromé, sont identiques au camphre, à l'acide camphorique et au camphre monobromé ordinaires.

« 4° Le camphol de succin semble être constitué, en majeure partie, par un camphol racémique mélangé au bornéol droit. »

— Chaleur de formation de quelques alcoolates de potasse. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

— Sur quelques points relatifs à l'action de la salive sur le grain d'amidon. Note de M. Em. Bourquelot.

Conclusions. — La présence de la diastase dans la salive favorise l'action hydratante de celle-ci sur le grain d'amidon. A la température où l'eau commence à transformer la fécule en amidon hydraté saccharifiable par la salive à la température ordinaire, l'eau additionnée de salive exerce une action supérieure à l'action exercée par l'eau et la salive employées successivement.

— Étude des rapports entre les nerfs craniens et le sympathique céphalique chez les oiseaux. Note de M. L. Magnien, présentée par M. Chauveau.

— Des muscles rouges et des muscles blancs chez les rongeurs. Note de M. L. Ranvier.

— Observations relatives à une note récente de M. Maujas sur la multiplication de la leucophryte patula, par M. Balbiani.

— Sur le développement de l'appareil génital des oursins. Note de M. Henri Prouho, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le mode d'accroissement de l'embryon des poissons osseux. Note de M. L.-F. Henneguy, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Formation des organes génitaux et dépendances de la glande ovoïde chez les astérides. Note de M. L. Guenot, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur les crustacés amphipodes de la côte ouest de Bretagne. Note de M. Édouard Chevreux, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Observations relatives à une note de M. Viguier « sur les roches des Corbières appelées *ophites* » et à une communication de M. Depéret « sur le système dévonien de la chaîne orientale des Pyrénées ». Note de M. A.-F. Noguès, présentée par M. Hébert.

— Recherches expérimentales sur l'intoxication mercurielle. Lésion des nerfs périphériques dans cette intoxication. Note de M. Maurice Letulle :

« J'ai observé, dans les services hospitaliers placés sous ma direction, un certain nombre de malades atteints d'hydrargyrisme chronique professionnel. Les accidents paralytiques causés par cette intoxication ont surtout fixé mon attention. Leurs caractères essentiels peuvent se grouper ainsi : localisation fréquente à un ou plusieurs membres ; conservation des signes normaux de la contractilité faradique et galvanique ; absence d'amyotrophie ; persistance des réflexes tendineux ; coexistence de troubles sensitifs et de paralysies motrices dans les régions atteintes.

« Les mêmes phénomènes moteurs et sensitifs ont été retrouvés par moi, quelle qu'ait été la cause de l'intoxication, même avec le mercure métallique, comme j'ai pu m'en assurer en étudiant les maladies des mineurs, lors de mon séjour à Almaden.

« Le rapprochement qui s'offrait entre ces accidents et les paralysies saturnines ne m'a pas empêché de constater des dissemblances symptomatiques me faisant arriver à deux conclusions : 1° les paralysies mercurielles localisées indiquent l'existence de lésions matérielles circonscrites aux nerfs périphériques ; 2° les différences symptomatiques évidentes entre les paralysies saturnines et hydrargyriques autorisent à admettre l'existence d'altérations non identiques, peut-être spéciales au mercure.

« Désireux de confirmer mon raisonnement par des preuves anatomopathologiques, j'ai dû, faute de nécropsie humaine, tâcher de reproduire sur les animaux l'hydrargyrisme chronique. Dans ce but, j'ai fait des injections sous-cutanées de sublimé, soit au voisinage d'un tronc nerveux, soit à distance, et des inhalations de nitrate acide de mercure ou de mercure métallique. »

Suivent les expériences et les dissections de l'auteur qui termine ainsi :

« Je crois pouvoir formuler les conclusions suivantes :

« 1° Les paralysies mercurielles diffèrent des paralysies saturnines par plusieurs caractères importants : la conservation de la contractilité électrique normale, l'absence d'amyotrophie, la persistance des réflexes tendineux ;

« 2° Les lésions mercurielles des nerfs périphériques ont pour caractère spécial la destruction progressive de la myéline avec conservation, peut-être indéfinie, du cylindraxe et, ce, sans prolifération des noyaux. Ces altérations trophiques sont segmentaires et péri-axiles.

« Mes recherches expérimentales expliquent peut-être et la physionomie clinique des paralysies mercurielles localisées et leur grande curabilité. »

— Examen microscopique des cendres du Krakatau. Note de M. Stanislas Meunier. Dans ses études minéralogiques sur la cendre du Krakatau, M. A. Renard n'a pas vu certaines particularités. Il s'agit d'une grande abondance de globules pierreux donnant à la matière un aspect oolithique des plus particuliers. Ces globules, qu'on parvient à couper en tranches minces, n'ont pas beaucoup plus d'un demi-millimètre de diamètre. Ils sont formés d'aiguilles cristallines de nature pyroxénique, groupées en faisceau, et, à cet égard, ils offrent une analogie très frappante avec les chondres de beaucoup de

météorites. En présence de ce fait, il se pourrait que, dans les profondeurs intravolcaniques, des éléments métalliques subissent encore aujourd'hui cette *coupellation* superficielle dont Elie de Beaumont a formulé si magistralement la supposition, et qu'Hamphry Davy avait rattachée comme conséquence à son immortelle découverte des métaux alcalins.

— Examen critique de quelques minéraux. Note de M. A. LACROIX, présentée par M. Fouqué.

— M. CH.-V. ZENGER adresse une Note « sur les aurores boréales observées dans l'océan Atlantique de 1881 à 1885 et leur périodicité », et une Note « sur les grandes dépressions barométriques et la période solaire ».

— M. E. MAUMENÉ adresse une Note « sur la saccharine azotosulfurée de Fahlberg ». Cette note, dont le *compte rendu* ne donne que le titre, est publiée *in extenso* dans le *Journal des Fabricants de sucre* de M. Dureau, nº 1, 1887, du 5 janvier ainsi que dans le numéro du 20 janvier du *Bulletin de la Société chimique*.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce la mort d'un géologue, M. Francisque Fontannes, qui avait obtenu le grand prix des sciences physiques.

— M. DAUBRÉE fait suivre l'annonce de cette perte importante d'une notice sur les travaux de ce jeune et déjà illustre géologue mort à 42 ans seulement.

— A 5 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 10 janvier. — Notice sur les travaux de M. Oppolzer, correspondant de la section d'astronomie, par M. TISSERAND.

— Sur divers phénomènes offerts par les puits artésiens récemment forés en Algérie. Note de M. DE LESSEPS.

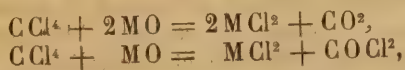
— M. LE DIRECTEUR DU CONSERVATOIRE DES ARTS ET MÉTIERS annonce à l'Académie que l'inauguration de la statue de Denis Papin, élevée dans la cour d'honneur du Conservatoire, aura lieu le 16 janvier.

— M. L'INSPECTEUR GÉNÉRAL DE LA NAVIGATION adresse les états des crues et diminutions de la Seine, observées chaque jour au pont Royal et au pont de la Tournelle, pendant l'année 1886.

— Sur la théorie des formes algébriques à p variables. Note de M. R. PERRIN, présentée par M. Halphen.

— Sur l'action du chlorure de carbone sur les oxydes anhydres. Note de M. EUG. DEMARÇAY, présentée par M. Cahours.

« M. Schützenberger a montré que le tétrachlorure de carbone réagit facilement sur l'anhydride sulfurique avec formation de phosgène et de chlorure de pyrosulfuryle. Je me suis proposé de voir s'il ne serait pas susceptible d'agir sur les oxydes suivant l'une des équations :



$$CCl^4 + 2MO = 2MCl^2 + CO^2,$$
$$CCl^4 + MO = MCl^2 + COCl^2,$$

et si cette réaction ne pourrait être utilisée dans les laboratoires pour la préparation commode des chlorures anhydres.

« L'expérience a confirmé cette vue pour plusieurs oxydes. C'est ainsi que l'on réussit facilement avec les oxydes de chrome, d'aluminium, de titane, de niobium, de tantale, de zirconium. Il n'en est pas de même avec la silice.

« La réaction, pour se passer dans le sens des équations précédentes, doit avoir lieu à une température inférieure à celle qui détruit sinon le tétrachlorure de carbone, au moins l'hexachlorure (C^2Cl^6), c'est-à-dire au-dessous du rouge. Les expériences ont toujours été faites à des températures bien inférieures dans des tubes en verre qui demeurent inattaqués.

« L'oxyde de chrome, l'alumine, l'acide tantalique, sont de même attaqués sans peine. La zircone s'attaque aussi, quoique un peu lentement, dans le soufre bouillant. Au rouge sombre, la réaction est rapide. Au contraire, la silice ne réagit qu'à peine à cette température. La majeure partie du chlorure de carbone se dédouble en hexachlorure et chlore et l'on trouve une trace de chlorure de silicium dans le chlorure de carbone échappé à la destruction.

« Les zircons, ainsi que le faisait prévoir le résultat précédent, restent inattaqués. On peut dire qu'ils sont nettoyés par le courant gazeux. Des zircons opaques de Suède ont, en effet, donné dans ces conditions des chlorures de titane, de niobium, etc.; et sont devenus incolores et transparents. »

— Sur l'érythrite. Note de M. Albert Colson, présentée par M. Cahours.

« L'érythrite, étant un alcool deux fois primaire, devrait donner successivement, par oxydation, un acide monobasique et un acide bibasique; ce dernier serait l'acide tartrique, si l'on admet pour l'érythrite la formule indiquée par Henninger.

« Jusqu'ici, on n'a pas décrit d'acide monobasique dérivé de l'érythrite, et la transformation de cet alcool en acide tartrique n'a jamais donné de résultats satisfaisants. Seul, M. Przybitek a transformé 100 grammes d'érythrite en acide oxalique mélangé de 8 grammes environ d'acide tartrique.

« L'oxydation de l'érythrite mérite donc d'être reprise et étudiée dans toutes ses phases; l'importance que peut présenter un nouveau mode de synthèse de l'acide tartrique au point de vue de la dissymétrie optique ajoute à cette question un intérêt particulier.

« 1. J'ai cherché si la thermochimie sanctionne les formules de constitution admises pour l'érythrite et l'acide tartrique. Les deux basicités de l'acide tartrique dissous dégagent, l'une 12 cal. 7, l'autre 12 cal. 6, en se combinant à la soude étendue (Berthelot), ce qui confirme la symétrie de la molécule tartrique.

« La thermochimie ne permettant pas d'affirmer la symétrie dans la constitution de l'érythrite, j'ai entrepris de résoudre la question par des expériences directes. »

Suivent les expériences de l'auteur qui seront continuées.

— Recherches thermochimiques sur le glycérinate de potasse, par M. de Forgrand, présentées par M. Berthelot.

— Sur les dérivés de l'érythrène. Note de MM. E. Grimaux et Ch. Cloez, présentée par M. Friedel.

« En traitant le butylène bromé par l'éthylate de sodium, M. Caventou a obtenu un hydrocarbure C^4H^6, le *crotonylène*, qui lui a fourni un bibromure liquide $C^4H^6Br^2$, et, en très petite quantité, un tétrabromure dont le point de fusion n'a pas été déterminé; il a préparé, de plus, un tétrabromure de même formule, fusible entre 110°-115°, en soumettant à l'action du brome les produits de destruction pyrogénée de l'alcool amylique.

« Plus tard, le même chimiste a extrait des liquides formés dans la production du gaz comprimé un hydrocarbure *peut-être identique* avec le crotonylène.

« Un tétrabromure de même formule, présentant le même point de fusion, s'obtient aussi, suivant M. Prunier, au moyen du carbure C^4H^6, préparé par M. Berthelot en chauffant au rouge un mélange d'éthylène et d'acétylène.

« Enfin Henninger, dans la réduction de l'érythrite par l'acide formique, a recueilli l'érythrène C^4H^6 dont le tétrabromure lui *paraît probablement* identique avec celui que fournissent les huiles de gaz comprimé.

« L'identité des carbures C^4H^6 de diverses origines est tellement loin d'être démontrée que M. Beilstein réserve le nom de *crotonylène* au produit dérivé du butylène bromé, celui d'*éthylacétylène* au carbure de M. Berthelot, et range sous le nom de *vinyléthylène* l'érythrène d'Henninger, le carbure des huiles de gaz et celui que fournit la destruction pyrogénée de l'alcool amylique.

« Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de décider si l'érythrène et le carbure des huiles de gaz sont réellement identiques, comme le supposait Henninger. »

A la suite de leurs recherches pour éclaircir cette question, les auteurs concluent ainsi :

« Le carbure des huiles de gaz est donc identique avec l'érythène d'Henninger et constitue le vinyléthylène $CH^2 = CH - CH = CH^2$; il nous semble donc qu'on doit le désigner par le nom d'*érythrène*, qui rappelle ses relations avec l'érythrite, d'autant plus qu'il n'est pas prouvé que ce carbure se confonde avec le crotonylène dérivé du butylène bromé.

Quant au tétrabromure provenant des carbures de la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique, il paraît différer du bromure d'érythrène, car il donne à la distillation, suivant M. Caventou, des produits liquides et un résidu charbonneux. Nous avons constaté, au contraire, que le tétrabromure d'érythrène distille vers 265°-270°, avec dégagement d'acide bromhydrique, sans laisser de résidu sensible; le produit de la distillation, qui se solidifie tout de suite dans le récipient, est un mélange de tétrabromure non décomposé en plus grande partie, et d'un autre corps solide fusible, au-dessous de 40°, sur lequel nous reviendrons.

« L'érythrène retiré des huiles du gaz comprimé s'unit facilement à l'acide hypochloreux; le produit de la réaction est soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Nous en poursuivons l'étude. »

— Sur la production artificielle de la zincite et de la willemite. Note de M. Alex. Gorgeu, présentée par M. Friedel.

« *Zincite.* — Les procédés qui m'ont permis de reproduire la zincite sont fondés sur la décomposition par la chaleur seule, ou aidée de la vapeur d'eau, de plusieurs sels de zinc.

« Le sulfate de zinc calciné lentement jusqu'au rouge vif laisse de l'oxyde de zinc pur et cristallin; lorsque le sel de zinc a été mélangé avec du sulfate de potasse ou de soude, on peut donner naissance à de jolis cristaux d'oxyde de zinc.

« Pour obtenir ce résultat, on opère sur un mélange de 1 équivalent de sulfate de zinc et 1/2 à 1 équivalent de sulfate alcalin. La décomposition du sel de zinc est alors moins rapide et, si l'on a soin de la conduire lentement, on voit les cristaux se former peu à peu et nager dans le mélange fondu. On arrête l'expérience lorsqu'une partie importante du sulfate zincique est décomposée. Le culot traité par l'eau bouillante laisse insolubles une partie lourde, jaune verdâtre, et une partie blanche, plus légère. Cette dernière est cristallisée comme la partie lourde, mais ses éléments sont beaucoup plus petits; on la sépare par décantation, parce qu'elle renferme un peu de sulfate basique. On lave ensuite à l'eau bouillante et l'on sèche la partie lourde.

« *Willemite,* $SiO^2 . 2ZnO$. — Ce silicate a été reproduit par H. Sainte-Claire Deville en faisant agir des vapeurs de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique sur l'oxyde de zinc. Le mode de production artificielle que je vais exposer est fondé sur l'action de la silice sur un mélange de sulfate alcalin et de sulfate de zinc. Dans un pareil mélange, la décomposition du sel de zinc est retardée, le silicate se forme lentement et il est facile de discerner la forme des cristaux obtenus.

« Pour obtenir un produit bien cristallisé, il faut mélanger intimement un équivalent de sulfate de zinc avec 1/2 à 1 équivalent de sulfate sodique ou potassique et 1/30 de leur poids de silice hydratée, et calciner le tout pendant une heure environ à la température qui provoque un dégagement régulier et peu abondant d'acide sulfureux. Le culot traité par l'eau bouillante laisse insolubles les cristaux de silicate, mélangés à une quantité variable de silice, sous forme de tridymite, et quelquefois à une petite quantité de sulfate basique. On enlève facilement ce dernier sel sans altérer les cristaux, en traitant rapidement le mélange insoluble par de l'acide acétique étendu de 200 volumes d'eau.

— Considérations sur les poissons des grandes profondeurs. Deuxième note de M. Léon Vaillant, présentée par M. Milne-Edwards.

— Recherches sur le mécanisme de la respiration chez les myriapodes. Note de M. J. Chalande, présentée par M. Milne-Edwards.

— Age de la bauxite dans le sud-est de la France. Note de M. L. Collot, présentée par M. Hébert.

« La bauxite, l'une des roches les plus intéressantes, vrai minerai d'aluminium, comme M. Henri Sainte-Claire Deville l'a reconnu, fait le sujet de cette note. L'auteur cherche à déterminer l'âge de formation et de dépôt de ce curieux hydrate d'alumine. De l'historique très complet qu'il en fait, il résulterait que la plupart des gîtes datent des temps aptien et albien. Dans les Pyrénées, il y a des bauxites plus anciennes qu'on rapporte à l'urgonien.

— Sur les résultats partiels des deux premières expériences pour déterminer la direction des courants de l'Atlantique Nord. Note du prince Albert de Monaco, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Simultanéité entre certains phénomènes solaires et les perturbations du magnétisme terrestre. Note de M. E. Marchand, présentée par M. Mascart.

— Sur la valeur actuelle des éléments magnétiques à l'observatoire du Parc-Saint-Maur. Note de M. Th. Moureaux, présentée par M. Mascart.

— Le minimum récent des taches solaires. Note de M. A. Ricco, présentée par M. Janssen.

— Considérations sur la carte géologique du lac Baïkal et de ses environs. Note de M. Venukoff, présentée par M. Fouqué.

— M. P.-E. Dubalen adresse une note « sur la valeur agricole de l'azote fongique dans les fumiers blancs et chez les champignons.

A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret.

La séance est levée à 6 heures.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance au 10 novembre 1886.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. G. Schaeffer, Binder, Eugène Dollfus, Durand, Galland, Camille Koechlin, Horace Koechlin, Prud'homme, Stamm, Noelting ; total 10 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

MM. Faure et Kessler, à Clermont-Ferrand, demandent des renseignements sur la consommation du phosphate neutre de soude en Alsace. M. Schaeffer veut bien se charger de leur répondre.

Le comité reçoit d'un auteur resté encore anonyme uu *Traité des apprêts ;* M. Schaeffer est prié de l'examiner.

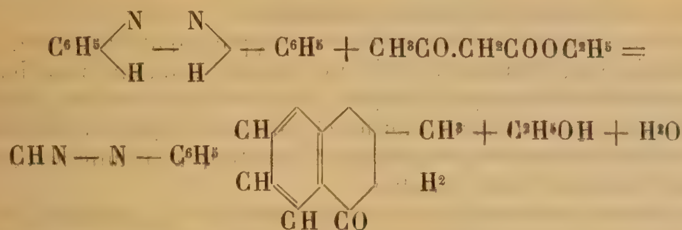
M. Weingaertner a fait ouvrir à la séance générale du 27 octobre un pli cacheté, dont le comité décide la publication au procès-verbal et demande l'impression au Bulletin.

En voici la teneur :

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLMÉTHOXYQUINIZINE.

« On chauffe dix parties d'hydrazobenzine avec huit parties d'éther acétyloacétique dans des vases clos pendant 5 heures à 120-130°. Le produit de la réaction est versé dans l'eau et lavé avec de la soude caustique pour enlever l'excès d'éther acétyloacétique. Ce

produit brut représente la phénylméthyloxyquinizine impure. On la cristallise dans le sulfure de carbone; elle forme de longues aiguilles fusibles à 127-128°. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



« Le produit pur a été analysé. Voici les chiffres obtenus :

	Expérience.	Théorie.
C.	76.4	76.8
H.	5.7	5.6
N.	11.21	11.2

« Cette réaction sera encore essayée avec d'autres dérivés de l'hydrozobenzine et ses homologues.

« Mulhouse, le 10 mars 1885.

« Signé : ED. WEINGAERTNER. »

En présence de plusieurs publications sur le même sujet et d'un brevet récent, M. Weingaertner a demandé l'ouverture de ce pli qui lui assure la priorité scientique de la découverte de ce produit.

M. Horace Koechlin constate que le procédé de rouge turc qu'il pratique depuis dix ans dans la maison Koechlin-Baumgartner à Loerrach dispense des avivages au savon sous pression, les remplace par l'eau ou la vapeur d'eau et supprime les préparations sulfoléiques qui précédaient cette opération. Il ajoute au bain de teinture de l'oxyde stannique résultant de la précipitation du nitromuriate d'étain par le carbonate de soude.

M. Noelting présente la rédaction complète d'un mémoire sur la constitutions des dérivés diazoamidés, fait en colloboration avec M. F. Binder, et celle d'un mémoire sur les métadiamines substitués, fait en commun avec M. Th. Stricker. — Le comité demande l'impression au Bulletin de ces deux travaux.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 8 décembre 1886.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Binder, Bourcart, Eugène Dollfus, Durand, Jacquet, Camille Koechlin, Horace Koechlin, Rettig, Schaeffer, Oscar Scheurer, Wild, Noelting; total ; 13 membres.

M. le secrétaire lit une lettre de MM. A.-G. Baeyer et Ce, à Brünn, qui ont trouvé un nouveau produit pour ronger le bistre de manganèse. On les priera d'envoyer un échantillon d'un kilo.

M. Schaeffer a examiné l'ouvrage anonyme sur les apprêts et propose au comité de demander à la Société industrielle de décerner à l'auteur une médaille de bronze. — Approuvé.

MM. Faure et Kessler, de Clermont-Ferrand, proposent de livrer le phosphate neutre de soude, absolument exempt d'arsenic et ne contenant que très peu de sulfate de soude, en tonneaux de 180 à 350 kilos, au prix de 46 francs les 100 kilos pour des quantités

inférieures à 5,000 kilos et à 43 francs par wagon complet de 5,000 kilos au moins, *franco* Mulhouse ou toute autre gare d'Alsace. Moyennant une faible augmentation de 1 fr. 50 par 100 kilos, ils garantiraient moins de 1 pour 100 de sulfate de soude. Ces prix ne comprennent pas les droits d'entrée en Allemagne.

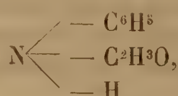
M. Noelting lit un rapport sur les procédés de cryptographie de sûreté, inventés par M. Albert Schlumberger, chimiste à Paris. Ces procédés, qui ont pour but d'empêcher la falsification de billets de banque, chèques, titres et autres valeurs, reposent sur des réactions chimiques ingénieusement choisies et paraissent appelés à rendre des services. — Le comité décide le renvoi du rapport de M. Noelting au comité de commerce, plus particulièrement intéressé à cette question.

M. Noelting présente un travail sur la constitution de la naphtaline et ses dérivés, fait en collaboration avec M. F. Reverdin. — Vu l'étendue de ce mémoire, le comité demandera à la Société de le publier dans un bulletin spécial.

M. Oscar Scheurer rend compte de la suite de ses essais sur la fixation des mordants de fer en présence d'acide phosphoreux et d'un sel de cuivre. L'action de ces derniers corps est à peu près nul sur l'acétate ou le pyrolignite ferreux, lorsque ce mordant a été aéré dans de bonnes conditions. Mais il n'en est pas de même avec le sulfate ferreux, qui se forme toujours lorsqu'on mélange le pyrolignite ou l'acétate ferreux à un mordant d'alumine contenant des sulfates ou de l'alun. L'action de l'acide phosphoreux et d'un sel de cuivre ne se manifeste donc uniquement que parce que le sel ferreux a changé d'acide. Il en est de même avec le chlorure et le nitrate ferreux, auxquels les additions susdites communiquent la propriété de céder au tissu une plus forte quantité d'oxyde de fer que lorsque ces sels sont employés seuls. Il en résulte la possibilité d'employer comme mordant, pour puce, des sels d'alumine, qui, jusqu'ici, s'opposaient à la fixation de l'oxyde de fer sur le tissu.

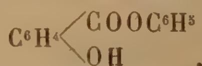
M. Durand entretient le comité de deux substances dérivées du goudron de houille et qui promettent d'acquérir une grande importance au point de vue thérapeutique : l'acétanilide et le salol.

L'acétanilide,



dont l'action antipyrétique a été étudiée par MM. les docteurs Calm et Hepp, à Strasbourg, est, d'après les essais de M. le professeur Lépine, à Lyon, non seulement un excellent fébrifuge, mais encore un puissant médicament *nervin*.

Le salol, l'éther phénylique de l'acide salicylique



paraît être appelé à remplacer dans beaucoup, sinon dans toutes les applications, le salicylate de soude, dont il ne présente pas les propriétés désagréables. C'est en outre un antiseptique puissant, et peut-être le seul véritablement insoluble dans l'eau.

M. Noelting communique qu'il a fait préparer dans son laboratoire l'acide azobenzolcarboxylique $C^6H^5N = N - C^6H^4\,(COOH)$ (en transformant l'amidoazobenzol en cyanure d'après la méthode de Sandmeyer et saponifiant ensuite). Ce corps a un très faible pouvoir tinctorial, à peu près comme l'acide azobenzolsulfonique, $C^6H^5N = N - C^6H^4SO^3H$. Le chromogène azobenzol $C^6H^5N = N - C^6H^5$ ne donnent de véritables colorants que par l'introduction des groupes OH et NH^2, et seulement des colorants faibles par remplacement de l'hydrogène par SO^3 et $COOH$.

La séance est levée à 7 heures.

CONTRIBUTIONS A L'ANALYSE CHIMIQUE DU FER, DE L'ACIER ET DE LA FONTE

Une assemblée générale des représentants des fabricants de rails, des compagnies des chemins de fer russes, des ministères des voies de communication et des mines et des représentants de la Société technique russe a été tenue récemment à Saint-Pétersbourg en vue d'examiner la situation actuelle de l'industrie de rails d'acier et de régler quelques questions qui s'y rattachent.

L'assemblée ayant eu à statuer sur une proposition tendant à rendre obligatoire l'analyse chimique du fer et de l'acier qui entrent dans la fabrication des rails, bandages, etc., le « Technik », journal paraissant à Moscou, a publié quelques données sur ce sujet, données qui comprennent les méthodes d'analyse employées dans l'Europe occidentale et en Russie.

L'analyse du fer et de l'acier a pour objet la détermination de leur teneur en carbone, phosphore, soufre, silicium et manganèse. La quantité de carbone contenue dans le fer détermine, ainsi que l'on sait, la solidité des produits qui sont fabriqués avec ce dernier. Un excès de phosphore les rend impropres à résister aux chocs. C'est pourquoi la teneur du fer en phosphore ne doit pas excéder 0.1 pour 100; la teneur en soufre ne doit pas dépasser 0.05 pour 100, et en silicium — 0.15 pour 100. Quant au manganèse, sa présence dans le fer ne peut pas être évitée, attendu qu'il constitue la substance qui favorise la scarification du soufre. Aussi, la composition des aciers employés ordinairement à la fabrication de *rails* français est :

A. — Métal Bessemer.

Carbone	0.40 pour 100
Phosphore	0.075 —
Soufre	0.040 —
Silicium	0.300 —
Manganèse	0.660 —
Fer	98.525 —

B. — Acier Thomas.

Carbone	0.430 pour 100
Phosphore	0.060 —
Soufre	0.029 —
Silicium	» —
Manganèse	0.760 —
Fer	98.721 —

Pour les rails *anglais*, nous avons la composition suivante :

FABRIQUES.	CARBONE.	PHOSPHORE.	SOUFRE.	SILICIUM.	MANGANÈSE.	FER.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Brown-Boley.	0.33 à 0.54	0.08 à 0.12	—	0.05 à 0.08	0.27 à 0.34	99.27 à 98.92
Barrow......	0.34 à 0.42	0.07 à 0.06	—	0.025 à 0.023	0.36 à 0.40	99.207 à 99.097
Sandwick....	0.38 à 0.83	0.12 à 0.07	—	0.07 à 0.02	0.32 à 0.31	99.04 à 98.77
Vickers......	0.28 à 0.74	0.088 à 0.109	—	0.007 à 0.15	0.19 à 0.36	99.435 à 98.641
Ritsoon......	0.36	0.152	—	0.002	1.193	98.293

Les rails *allemands* présentent la composition suivante :

FABRIQUES.	CARBONE.	PHOSPHORE.	SOUFRE.	SILICIUM.	MANGANÈSE.	FER.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Krupp.	0.16 à 0.51	0.11 à 0.085	—	0.11 à 0.177	0.34 à 0.46	99.28 à 98.003
Gute Hoffnungs Hüffe.	0.20 à 0.34	0.11 à 0.14	0.034	0.20 à 0.54	0.53 à 0.89	98.916 à 98.056

Quant aux rails *russes*, en voici la composition :

FABRIQUES.	CARBONE.	PHOSPHORE.	SOUFRE.	SILICIUM.	MANGANÈSE.	FER.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	
Poutilovsky. .	0.19 à 0.43	0.26 à 0.045	0.037	0.006 à 0.03	0.64 à 0.82	
Briansky. . . .	0.10 à 0.32	0.279 à 0.11	—	0.003 à 0.26	0.18 à 0.63	
Varchavsky. .	0.16 à 0.37	0.09 à 0.108	—	0.015 à 0.003	0.31 à 0.35	
Oboukhovsky.	0.28 à 0.72	0.079 à 0.026	—	0.005 à 0.169	0.616 à 0.126	
Alexandrovsky	0.237 à 0.260	0.08 à 0.12	—	0.03 à 0.009	0.91 à 0.63	
Berda.	0.23 à 0.31	0.13 à 0.08	—	0.02 à 0.155	0.86 à 1.408	
Démidoff.	0.22 à 0.39	0.075 à 0.063	0.0158 à 0.024	0.04 à 0.014	0.158 à 0.418	
Koulebaksky. .	0.29 à 0.67	0.10 à 0.11	—	0.15 à 0.036	0.43 à 0.29	
Sormovsky. . .	0.26 à 0.29	0.194 à 0.183	—	0.006 à 0.028	0.13 à 0.81	
Kolomensky. .	0.91	0.10	—	0.003	0.46	
Katavsky. . . .	0.18 à 0.28	0.065	—	0.021 à 0.026	0.19 à 0.30	

Les méthodes qui sont employées pour l'analyse du fer, de l'acier et de la fonte sont très nombreuses. Nous en donnons ici celles qui sont le plus usitées.

DOSAGE DU CARBONE.

a) *Méthode Eggerr dite méthode calorimétrique.*

0.5 grammes d'acier sont placés dans un petit flacon de verre contenant une certaine quantité d'acide azotique à 1.2° Baumé. Plusieurs flacons remplis de cette façon sont chauffés simultanément au bain-marie pendant une heure et demie à deux heures. Au bout de ce temps, on refroidit rapidement les flacons en les plongeant dans l'eau froide. Ensuite, le contenu des flacons est vidé dans des verres d'une capacité déterminée et on y ajoute de l'eau jusqu'à ce que le volume de la dissolution d'acier soit le même dans tous les verres. La teneur de l'acier en carbone se traduit par la coloration plus ou moins intense de la dissolution. Une série des solutions d'acier dont la teneur en carbone est connue est préparée d'avance et placée dans des petits verres qui forment l'*échelle type*. On compare la coloration des solutions essayées à celle de l'échelle type et on définit plus ou moins approximativement la teneur de l'acier en carbone. L'*échelle type* doit être renouvelée chaque jour parce que, dans l'espace de douze à vingt heures, la couleur de la dissolution normale est considérablement modifiée. Il va sans

dire que la précision de l'analyse d'après la méthode Egger laisse beaucoup à désirer.

b) *Méthode Ulgren.*

Cette méthode consiste à décomposer l'échantillon essayé par le sulfate de cuivre ou par le chlorure de cuivre et le chlorure de sodium.

c) *Méthode Boussingault.*

La méthode Boussingault donne des résultats très précis et consiste à traiter l'échantillon essayé par le chlorure de mercure. 2 grammes d'acier sont traités par 37 grammes de chlorure de mercure dans un mortier émaillé. On broie le mélange jusqu'à ce qu'il devienne pâteux, en prenant soin d'empêcher la poussière de l'air de se déposer sur celui-ci. La décomposition de l'acier étant accomplie, on ajoute dans le mortier de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et on le chauffe au bain-marie. On verse le contenu dans un filtre et après avoir lavé le précipité avec de l'acide chlorhydrique et avec de l'eau, on le fait sécher et on le place dans de petites coupelles en platine de 10 centimètres de longueur. Pour isoler le chlorure de mercure qui se trouve dans le précipité avec le carbone de l'acier, on chauffe ces coupelles dans un tube, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène pur. La fin de l'opération consiste à peser les coupelles contenant le carbone qui y reste après la séparation du chlorure de mercure.

d) *Méthode Finckus* (pour l'analyse de la fonte).

Cette méthode a pour base la décomposition du métal dans un courant de chlore sec. On purifie le chlore en le faisant passer dans un flacon contenant de l'eau et par deux tubes à ballons contenant de l'acide sulfurique. Après avoir décomposé par le chlore, dans un tube de verre, l'échantillon de fonte, on brûle le résidu dans un courant d'oxygène et on estime, d'après la quantité d'acide carbonique obtenue, la teneur de la fonte en carbone.

e) *Méthode employée pour l'analyse de l'acier dans le laboratoire de la Société technique russe.*

3 grammes d'acier en limaille sont traités par 120 à 150 centimètres cubes de solution aqueuse de mélange de chlorure de cuivre et de sel ammoniac. La solution est formée par 340 grammes de chlorure de cuivre cristallisé, 214 grammes de sel ammoniac et 1850 centimètres cubes d'eau. Après la décomposition complète de l'acier, on ajoute à la solution 20 centimètres cubes d'acide chlorydrique et on l'abandonne pour quelques heures dans un endroit chaud pour que le cuivre précipité soit redissous. Le carbone déposé est recueilli dans un tube de verre réfractaire, lavé avec de l'eau, desséché à 100° centigrades et comburé. Pour absorber l'acide carbonique résultant de la combustion, un tube en U est employé, bouché à l'émeri et ayant deux petits tubes latéraux. Le tube est rempli de chaux soudée au-dessus de laquelle on place un peu de chlorure de calcium.

DOSAGE DU PHOSPHORE.

Le mode le plus usité de doser le phosphore consiste à le précipiter par le molybdate d'ammoniaque.

Dans le laboratoire chimique du ministère (russe) des Finances, on analyse l'acier pour le phosphore ainsi qu'il suit :

On dissout 10 grammes d'acier dans de l'acide azotique faible, on ajoute à la dissolution une petite quantité d'acide chlorhydrique et on l'évapore à siccité dans un bain de sable. Le résidu est dissous dans de l'eau régale ; l'excès d'acide est séparé par évaporation et la dissolution est ramenée de cette façon à l'état de sirop. Après l'avoir diluée avec de l'eau, on la filtre et on y ajoute une petite quantité d'ammoniaque. On chauffe

le mélange à 40° et, tout en l'agitant, on y a ajoute l'acide molybdique et on l'abandonne pour douze heures dans un endroit chaud. Un précipité jaune se forme qui est lavé par l'azotate d'ammoniaque et dissous dans une quantité d'ammoniaque aussi petite que possible. On ajoute à la dissolution obtenue de l'acide chlorydrique et environ 5 centimètres cubes de mélange magnésial. On abandonne le précipité bormé pendant douze heures et ensuite on le filtre et lave avec de l'eau ammoniacale, on le fait sécher et on le calcine au chalumeau.

DOSAGE DU SOUFRE.

La meilleure méthode de doser le soufre est celle proposée par l'ingénieur français Rallet. Elle consiste à ramener le soufre contenu dans le métal essayé à l'état d'hydrogène sulfuré et à le précipiter du dernier sous forme de sulfure d'argent.

2 à 4 grammes d'acier en limaille sont placés dans un petit canot en platine qui est renfermé dans un tube en porcelaine, dans lequel on fait passer un courant de 75 parties d'hydrogène et de 25 parties d'acide carbonique chauffé. Aussitôt que la température du tube est portée au rouge, le soufre se transforme en hydrogène sulfuré; en passant dans un flacon contenant de l'azotate d'argent en solution, l'hydrogène sulfuré dépose le soufre sous forme de sulfure d'argent. Le dépôt est recueilli sur un filtre et pesé.

Une autre méthode employée pour le dosage du soufre ne diffère de celle que nous venons de décrire qu'en ce que l'hydrogène sulfuré passe dans un flacon contenant une solution titrée d'azotate d'argent.

LE DOSAGE DU SILICIUM.

Pour doser le silicium, c'est la méthode Boussingault qui est le plus souvent employée. Elle consiste à oxyder le métal essayé et à le chauffer dans un courant de chlore. On chauffe de la limaille dans une coupelle en platine jusqu'à oxydation complète du métal, ensuite elle est placée dans un tube en platine et renfermée dans un tube en verre dans lequel on fait passer un mélange de chlore sec et d'air. Le tube est chauffé au gaz. Le résidu obtenu est calciné et pesé.

LE DOSAGE DU MANGANÈSE.

La méthode volumétrique de Deshayes convient le plus au dosage du manganèse dans le fer. 0.5 grammes d'acier sont dissous par l'échauffement à l'ébullition dans 40 centimètres cubes d'acide azotique à 1°.2 Baumé. Après la séparation des vapeurs rutilantes (du peroxyde d'azote), on ajoute lentement 4 grammes de bioxyde plomb, et après avoir fait bouillir le mélange pendant 4 minutes, on y ajoute encore 4 grammes de bioxyde de plomb et 40 centimètres cubes d'eau chaude, et on chauffe le mélange jusqu'au commencement d'ébullition. Le mélange est placé dans un vase, et après le refroidissement, on y ajoute de l'eau froide jusqu'au trait marquant sur le vase la capacité de 102 centimètres cubes. Après avoir agité le mélange dans le vase, on l'abandonne pendant deux heures et on soutire la solution limpide dans une burette de 100 centimètres cubes de capacité et portant des divisions de 0.5 centimètres cubes chacune. Pour déterminer le titre de la solution, on emploie l'arsénite de soude, lequel forme avec la solution un caméléon minéral où le manganèse est déterminé par le poids, à l'état d'acide manganique. On prend ordinairement 25 centimètres cubes de dissolution de caméléon, on y ajoute 40 centimètres cubes d'acide azotique et 85 centimètres cubes d'eau, et on y verse par gouttes de l'acide arsénieux placé dans une burette de 10 centimètres cubes de capacité et divisée en 0.1 centimètre cube. Après avoir déterminé par volume la quantité d'acide arsénieux correspondante à 1 milligramme de manganèse, on dilue la solution de façon à ce que 1 centimètre cube de celle-ci corresponde à 1 milligramme de manganèse.

Telles sont les méthodes généralement employées pour déterminer les éléments constitutifs du fer, de l'acier et de la fonte. (*Technick.*)

DE LA QUANTITÉ DE CINCHONIDINE CONTENUE DANS LE SULFATE DE QUININE DU COMMERCE

Par O. Hess.

Ce mémoire, que M. O. Hesse nous prie d'insérer, est une réponse à l'article de M. de Vrij paru dans le *Moniteur scientifique* du mois de juillet 1886, p. 825, livraison 535. Nous l'insérons malgré ses petites méchancetés.

Dr Q.

Depuis que j'ai émis un avis défavorable à l'égard de la méthode optique d'analyser le sulfate de quinine, le docteur de Vrij a continué d'appliquer ce mode d'examen à ce sel et n'a fait d'exception que pour le sel préparé par moi, que, pour m'apaiser, dit-il, il veut bien, à l'avenir, essayer par sa méthode du bisulfate. Cette méthode d'essai donnerait, selon lui, la quantité réelle de cinchonidine, y compris la partie qui reste en dissolution dans l'éther, et qui, toujours d'après M. de Vrij, s'élève à près de 2 pour 100.

Je considérerai, en premier lieu, le mode d'exécution de cet essai, tel qu'il a été minutieusement décrit par de Vrij.

Dans l'expérience qu'il rapporte, 80 grammes de sulfate neutre de quinine ont été la quantité employée. Le bisulfate obtenu avec fut reconnu exempt de cinchonidine; par conséquent, toute la cinchonidine du sulfate de quinine primitive était concentrée dans la liqueur mère d'où le bisulfate s'était séparé. Cette liqueur mère fut agitée avec de l'éther et de la soude caustique en excès. Par ce moyen, dit M. de Vrij, la quinine restante a été dissoute par l'éther, en même temps qu'un peu de cinchonidine, tandis que la plus grande partie de celle-ci s'est séparée.

La solution éthérée ainsi obtenue fut éloignée de la cinchonidine précipitée, et, après examen de cette dernière, on trouva que 4 gr. 7 renfermaient 1 gr. 79 de quinine. Conséquemment, la véritable quantité de cinchonidine était de 2 gr. 91, ou 3.64 pour 100, qui correspondent à 4.91 de sulfate de cinchonidine.

Cette dernière quantité de cinchonidine est appelée, par le docteur de Vrij, la quantité *relative* qui existe dans le sulfate de quinine du commerce et que tout pharmacien habile peut déterminer sans grande difficulté. En fait, cette cinchonidine contient encore une quantité considérable de quinine, mais il est admis que ce mélange est toujours le même quand différents échantillons de sulfate de quinine sont essayés de la même manière.

Revenons maintenant à la solution éthérée formée comme il a été dit ci-dessus.

Après l'évaporation de l'éther, on obtint 9 gr. 69 d'un résidu ayant l'apparence de la gomme et ne présentant pas la moindre trace de cristaux. Néanmoins, en appliquant l'essai optique au tartrate qui en fut produit, on observa un résultat d'après lequel on pouvait calculer que ce résidu contenait 1 gr. 49 de cinchonidine. Afin d'éviter toute espèce de malentendu dans cette question et en ce qui concerne la détermination de cette quantité de cinchonidine, je la définirai provisoirement : la *cinchonidine optique*. Calculée à l'état de sulfate, elle s'élèverait à 2.5 pour 100.

Puisque l'application directe de l'essai optique au sulfate de quinine en question a donné un résultat indiquant la présence de 9.46 pour 100 de sulfate de cinchonidine, il doit y avoir eu, dans l'essai décrit ci-dessus, un déficit de 2.05 pour 100 qui ne peut avoir affecté que la *cinchonidine optique*. La quantité de sulfate de cinchonidine *optique* s'élèverait ainsi à 4.55, pour 4.91 pour 100 de sulfate de cinchonidine effectif.

Dans le compte rendu de l'expérience, publié dans le *Niew Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland*, le dosage du sulfate de cinchonidine optique a été omis; de Vrij s'est borné à déterminer la quantité de cristaux séparés de la solution éthérée obtenue dans l'application de son essai par le bisulfate; il calcula, d'après cette base, la quantité de sulfate de cinchonidine exactement jusqu'au troisième rang des décimales, puis il affirma que le sulfate de quinine contenait au moins 7.912 pour 100 de sulfate de cin-

chonidine cristallisé. En même temps, de Vrij garde le silence sur ce fait, précédemment signalé par lui-même, que la cinchonidine retirée de l'éther n'est nullement pure, mais contient une quantité considérable de quinine. De sorte que, maintenant, — quand il s'agit du sulfate de quinine préparé par moi et dont il s'est lui-même institué le censeur, — il la considère comme propre à simuler une quantité considérable de sulfate de cinchonidine. Et c'est pour m'apaiser qu'il fait cela !

En présence de cette simulation, j'ai d'autant moins de raison d'être apaisé que de Vrij a dit, dans un autre endroit, que cette méthode était complètement insuffisante pour la détermination quantitative de la cinchonidine dans le sulfate de quinine. Dans ces circonstances, il est naturel que je considère comme me devant à moi-même de faire des recherches sur la valeur réelle de cet essai par le bisulfate.

NUMÉROS de L'EXPÉRIENCE.	SULFATE de CINCHONIDINE employé pour 100.	CINCHONIDINE CALCULÉE	CRISTAUX OBTENUS.	SULFATE de CINCHONIDINE calculé d'après les cristaux.	RAPPORT DE LA CINCHONIDINE employée à celle qui en apparence a été trouvée.
1	10	0.3702	0.543	14.8	100 : 148
2	9	0.3333	0.541	14.6	100 : 162
3	8	0.2961	0.440	11.9	100 : 149
4	7	0.2592	0.404	10.9	100 : 156
5	5	0.1851	0.293	7.5	100 : 150
6	3	0.1111	0.195	5.26	100 : 175
7	1.5	0.0555	0.0987	2.66	100 : 177
8	0.5	0.0185	0.031	0.84	100 : 168
					100 : 161 en moyenne.

Dans mes expériences exécutées dans ce but, et dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessus, j'ai mélangé des quantités connues de cinchonidine de sulfate

$$(C^{19}H^{22}N^2O)^2SO^4H^2 + 6\,H^2O$$

avec du sulfate de quinine; j'ai ensuite dissous 5 grammes du mélange en chauffant avec 12 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et abandonné la solution pendant quelques jours pour cristalliser; une certaine quantité de bisulfate s'est séparée pendant ce laps de temps. L'eau mère fut éloignée des cristaux à l'aide d'une pompe à épuisement, puis les cristaux furent lavés progressivement avec 3 centimètres cubes d'eau froide ajoutée goutte à goutte pendant que l'aspiration était continuée. Excepté pour les expériences 1 et 3, les cristaux étaient broyés et comprimés, avant le lavage, au moyen d'une baguette de verre, de manière à en séparer aussi complètement que possible la liqueur mère adhérente. Toute la solution fut alors mélangée avec un excès de soude caustique ou de l'ammoniaque et agitée avec 12 grammes d'éther de 0.721 à 0.728 de densité. Après 24 heures, les cristaux furent rassemblés, après qu'on se fut assuré par une expérience de contrôle que ce temps était tout à fait suffisant pour permettre de recueillir les cristaux. La température à laquelle cette opération a été exécutée variait entre 10 et 20 degrés centigrades; mais dans la plupart des cas, elle se rapprochait plutôt de cette dernière limite. Le sulfate de cinchonidine employé dans ces expériences était absolument pur, et il en était de même du sulfate de quinine, lequel avait été préparé avec du bisulfate et soumis à une seconde cristallisation dans l'eau bouillante. Lorsque ce sel fut soumis à l'essai par le bisulfate, il donna une solution éthérée qui ne présenta pas la moindre trace de cristaux après l'espace de plusieurs jours.

Ces données montrent d'une manière concluante que, dans l'essai par le bisulfate, la

quantité de cinchonidine, calculée d'après les résultats observés, n'est jamais trop faible, comme l'affirme de Vrij, mais qu'elle est toujours trop élevée, *et qu'elle est trop élevée exactement de la quantité dont le sulfate de cinchonidine simulé de de Vrij dépasse la quantité réellement existante, soit, en moyenne*, 61 *pour* 100.

En conséquence, les 7.912 pour 100 de sulfate de cinchonidine que de Vrij soutient avoir trouvés dans le sulfate de quinine fabriqué par moi doivent être réduits à 4.91 pour 100, et il n'est certainement pas sans intérêt de noter ce fait que, dans une occasion antérieure, de Vrij avait trouvé, par le dosage direct, juste cette quantité de 4.91 pour 100 de sultate de cinchonidine dans le même sulfate de quinine provenant d'une autre source. Il est probable que les deux échantillons provenaient d'un seul et même lot de matériel. Du premier échantillon, ainsi qu'on l'a déjà dit, une partie a été essayée par la méthode optique; et le résultat a été 9.46 pour 100 de sulfate de cinchonidine, ou 4.55 pour 100 de trop. Cette quantité *excédante* que j'ai appelée *sulfate de cinchonidine optique*, est surtout imputable à la défectuosité de l'essai optique et aussi à la présence de sulfate d'hydroquinine, car, autant que je sache, pour avoir essayé du sulfate de quinine du commerce, il n'est jamais sans contenir un peu de sel d'hydroquinine (1).

Il n'y a pas de raison de supposer que de Vrij ait examiné mon sulfate de quinine par la méthode optique avec moins de soin qu'il ne l'a fait pour celui tiré d'autres sources ; on arrive donc forcément à la conclusion que les données fournies par lui comme étant la quantité de sulfate de cinchonidine contenue dans le sulfate de quinine sont trop élevées de près de la moitié.

La plus récente méthode de de Vrij pour essayer le sulfate de quinine par le chromate neutre de potassium ayant été annoncée comme donnant des résultats presque aussi exacts que la méthode optique, je suis fondé à déclarer que la quantité de cinchonidine n'est pas exactement déterminée par cette méthode. Il est vrai que le chromate de quinine est précipité, mais il ne l'est pas entièrement; de sorte que le résidu de quinine en s'ajoutant à la cinchonidine en fait paraître plus grande la véritable quantité. C'est pourquoi les 5.32 pour 100 et les 5.51 pour 100 de sulfate de cinchonidine, que de Vrij a dernièrement affirmé avoir trouvés dans le sulfate de quinine préparé par moi, doivent être réduits à 3.3 et 3.4 pour 100 si l'on veut avoir une notion exacte de la quantité de sulfate de cinchonidine.

De quelque manière qu'on précipite la cinchonidine d'une solution de quinine, le précipité contiendra toujours de la quinine, cela est dû à la formation d'une combinaison de quinine et de cinchonidine. Celle-ci cristallise dans l'éther en brillantes tables rhombiques et en rhomboèdres; elle contient 64.5 pour 100 de cinchonidine et 35.5 pour 100 de quinine, composition qui correspond à la formule

$$C^{20}H^{24}N^2O^2, 2C^{19}H^{22}N^2O.$$

Nous avons montré que l'essai au bisulfate, quand il est exécuté avec soin, fournit des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la quantité de cinchonidine, et qu'il exclut toute erreur semblable à celle qu'on obtiendrait avec la méthode. Pour exécuter ce mode d'essai de la manière la plus convenable, il est bon d'opérer sur 5 grammes du sulfate en question, de dissoûdre cette quantité dans 12 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, dans une petite capsule de porcelaine, puis de verser la solution dans un entonnoir fermé en bas, et en rincer la capsule avec quelques gouttes d'eau. La cristallisation du bisulfate commence bientôt et est complète au bout de deux heures. Enlevant alors le bouchon de l'entonnoir, l'eau mère s'écoule, et ce qui reste peut être retiré par une pompe aspirante.

La partie supérieure des cristaux est alors comprimée avec une tige de verre et lavée

(1) Pour le sulfate de quinine obtenu du quinquina indien, la présence d'hydrocinchonidine doit également être mise en ligne de compte. Dans ces conditions, les éloges prodigués par Kooper à l'essai optique sont complètement inintelligibles pour moi.

avec 3 centimètres cubes d'eau froide ajoutée par gouttes, pendant que l'aspiration continue.

Toute la solution doit alors être mélangée avec 16 centimètres cubes d'éther de 0.721 à 0.728 de densité et agitée, additionnée d'ammoniaque et agitée de nouveau vigoureusement.

Au bout d'une journée de repos, l'éther est enlevé avec une pipette ; les cristaux qui se sont séparés sont réunis sur un filtre et lavés avec de l'eau saturée d'éther. Après cela, on place le filtre sur une surface absorbante et on lave de nouveau les cristaux avec un peu d'éther avant de les sécher à 100° centigrades. Ces cristaux ont la composition représentée par la formule

$$C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,C^{19}H^{22}N^2O,$$

mais presque toujours un peu de quinine y adhère, surtout lorsque la quantité de cinchonidine, contenue dans le sulfate de quinine essayé, est très petite. Pour que, d'après le poids de la masse cristalline, la quantité de cinchonidine puisse être établie avec la plus grande exactitude, il est nécessaire, pour la raison indiquée plus haut, de ne pas multiplier par 0.645, comme l'exige la formule de la combinaison, mais par 0.62, nombre qui est le résultat moyen de tous les dosages que j'ai faits en rapport avec ce mode d'essai.

Par cette méthode, on obtient des résultats dignes de confiance, avec tous les sulfates de quinine ne contenant pas plus de 10 pour 100 de cinchonidine de sulfate (1).

En appliquant ce mode d'essai, on peut s'assurer que, contrairement à l'assertion de de Vrij, le sulfate de quinine du commerce contient souvent moins de 5 pour 100 de sulfate de cinchonidine. Si l'on considère que d'après de Vrij, le sulfate de quinine de Pelletier contenait une quantité considérable de cinchonidine, et que c'est avec cette préparation principalement que les effets thérapeutiques les plus importants de cet alcaloïde ont été démontrés, il est absolument inconcevable qu'aujourd'hui le sulfate de quinine, qui contient tout au plus une petite proportion seulement de sulfate de cinchonidine, soit moins efficace qu'autrefois. Dans aucun cas on ne saurait attacher une grande importance à l'affirmation contraire de de Vrij, vu que, dans un autre endroit, il dit que Pelletier a obtenu seulement des traces de cinchonidine; en vérité, comme nous l'avons vu déjà suffisamment plus haut, de Vrij est dans l'habitude de présenter les choses comme cela lui convient.

Supposons qu'un spécimen de sulfate de quinine contienne 4 pour 100 de sulfate de cinchonidine. D'après ce que l'on sait de la valeur thérapeutique de ce dernier sel, on peut admettre que ces 4 pour 100 équivaudront au moins à 1 pour 100 de sulfate de quinine. La valeur vénale d'un tel spécimen pour le patient, comparée à celle du sulfate de quinine pur, sera comme 100 : 103 ; en d'autres termes, le patient payera le sel plus pur 3 pour 100 plus cher que l'autre, pour obtenir le même effet thérapeutique. Mais la séparation de ces 4 pour 100 de sulfate de cinchonidine entraînerait un accroissement de prix de 15 à 20 pour 100 qui sera supporté par le consommateur. Par conséquent, au point de vue économique, il est tout à fait absurde de vouloir substituer un sulfate de quinine pur au sulfate ordinaire dont l'usage s'est établi, en outre que cette exigence est très singulière de la part de de Vrij, qui a soutenu que la séparation de la cinchonidine est complètement superflue pour les besoins de la thérapeutique. Evidemment, il faut se souvenir qu'à l'époque où cette idée avait été émise, de Vrij n'avait d'autre but que d'aplanir la voie pour l'introduction de son dada (*houyhorse*), le quinétum.

---

(1) S'il y a plus de 10 pour 100, il faut employer une plus grande proportion d'éther. Je n'ai pas envisagé ce cas, parce que, dans le cours de ces deux dernières années, je n'ai jamais rencontré de sulfate de quinine commercial pour lequel il fût nécessaire de procéder ainsi.

TECHNIQUE MICROSCOPIQUE

RECHERCHE DE LA FARINE DE BLÉ DANS LE CHOCOLAT

Par le Dr G. PENNETIER.

Les méthodes généralement employées pour le dosage des farines dans le chocolat ne donnent que des résultats incomplets ou erronés.

Peut-être le procédé suivant paraîtra-t-il plus rigoureux et comporter un degré d'approximation suffisant.

Voici comment j'opère :

Après avoir pulvérisé une certaine quantité de chocolat, deux grammes, par exemple, je le lave à l'eau sur un filtre pour dissoudre le sucre; à l'alcool, pour le débarrasser de son principe colorant, et à l'éther, pour enlever la matière grasse. Je fais ensuite sécher le filtre et je triture de nouveau la masse dans un mortier, de manière à obtenir une poudre parfaitement homogène. Cette dernière précaution est de toute nécessité.

Je pèse ensuite 0 gr. 01 (un centigramme) de cette poudre, que je triture dans un petit mortier d'agate, successivement avec une, deux, ..., six gouttes du liquide suivant : eau distillée 1 volume, glycérine 2 volumes, le tout additionné de 5 pour 100 de teinture officinale d'iode; et, lorsque le réactif a coloré l'amidon, je fais six préparations microscopiques, de manière à utiliser la totalité de la substance.

Je me sers, pour cela, de lamelles de 22 millimètres de côté, et j'observe avec l'objectif 5 (ancien), 7 (nouveau) de Nachet, associé à l'oculaire 1.

Je compte alors sur chacune des six préparations le nombre de grains d'amidon de blé contenus dans dix champs de microscope : trois pris au hasard dans le tiers gauche de la préparation, quatre dans le tiers moyen et trois dans le tiers droit; en ne tenant compte que des grains dont le diamètre, manifestement supérieur au diamètre maximum des granules d'amidon de cacao, oscille entre $0^{mm},02$ et $0^{mm},05$. J'obtiens ainsi un nombre a de grains, correspondant à soixante champs de microscope, et j'établis la moyenne, représentée par $\frac{a}{60}$.

Il ne me reste plus, pour apprécier la falsification, qu'à comparer ce chiffre aux moyennes obtenues en procédant de même avec des types.

Le tableau suivant indique les moyennes que j'ai obtenues en opérant, chaque fois, sur trois séries de six préparations, de manière à fixer dans quelles limites peuvent osciller les chiffres :

FALSIFICATION A	1re SÉRIE.	2e SÉRIE.	3e SÉRIE.	MOYENNE GÉNÉRALE.
0,05 pour 100	0,05	0,16	0,10	0,103
0,10 —	0,20	0,45	0,25	0,30
0,50 —	0,48	0,60	0,45	0,51
1 —	0,68	0,76	0,93	0,79
2 —	2,05	2,26	2,11	2,14
3 —	2,36	2,46	3,80	2,87
4 —	3,41	3,08	3,45	3,31
5 —	3,50	4,70	3,83	4,00
10 —	5,96	7,33	8,46	7,25

Les moyennes les plus élevées d'une série sont parfois dues à la présence accidentelle, dans un ou plusieurs champs de microscope, d'un groupe de grains que la trituration n'a pas isolés : tel est le cas des moyennes fournies par la 2e série du type 0,10 pour 100 et la 3e série des types 3 et 10 pour 100.

Ce procédé, d'autant plus exact que les doses de farine sont plus faibles, cesse d'être applicable au-dessus de 10 pour 100. A cette proportion même, le nombre et souvent l'accolement des grains rend leur numération difficile et on en omet, nécessairement. Mais, avant que cette falsification atteigne cette limite, les méthodes chimiques permettent aisément le dosage.

On peut ainsi doser, dans un échantillon de chocolat, des quantités extrêmement petites de farine de blé : l'addition de 0,05 pour 100 correspond, en effet, à un demi-millième. Or, cette détermination, qui n'a aucune valeur au point de vue de la recherche de la fraude, a néanmoins, dans certains cas, son importance. Un chocolat pur cacao, fabriqué dans un appareil incomplètement nettoyé et ayant servi à faire du chocolat amylacé, pourra contenir des traces d'amidon ; il importe donc à l'expert de connaître les résultats de l'examen microscopique fait dans ces conditions, pour conclure à un pareil accident. Nous supposerons, pour cela, que le chocolat amylacé précédemment fabriqué était additionné de 3, de 5 ou même de 10 pour 100 de farine de blé ; que le mélangeur, d'une contenance moyenne de 35 kilogrammes, n'a pas été nettoyé et qu'il y soit resté 500 grammes de chocolat. Dans ces conditions, l'appareil, prêt à être remis en marche, contenait donc 15, 25 ou 50 grammes de farine qui, répartis dans 35,500 grammes de matière, donnent des produits additionnés de farine dans la proportion infinitésimale de un demi-millième à un millième pour cent. On ne rencontre alors qu'exceptionnellement un grain d'amidon dans le champ du microscope, et la moyenne obtenue, en suivant la méthode précédente, doit être comprise entre 0,1 et 0,3 au maximum.

Ce procédé de dosage pourrait être appliqué à la recherche de la farine de blé dans toutes les poudres alimentaires ou médicamenteuses.

Sur un mode de fermeture hermétique des vases.

Depuis longtemps on désire pour les flacons d'alcalis, de sels métalliques altérables à l'air, etc., un mode de fermeture hermétique. En voici un qui m'a parfaitement réussi. Il consiste en un simple chapeau de caoutchouc vulcanisé, d'un millimètre à peu près d'épaisseur, haut de quatre centimètres environ. Ce chapeau doit serrer le col du flacon. On le place par-dessus le bouchon de liège ou de verre. Pour plus de sûreté, ce chapeau portera à sa base une forte bague en caoutchouc, sinon il sera serré par une ficelle ordinaire faisant plusieurs fois le tour du col. Ces chapeaux de caoutchouc, ne se trouvant pas dans le commerce, peuvent être au besoin remplacés par les petites balles en caoutchouc vulcanisé destinées aux enfants. La plupart d'entre elles ont une épaisseur d'un millimètre environ. On enlève à ces balles, avec des ciseaux, une petite calotte sphérique, d'une surface égale au quart de la surface totale de la balle ; puis on retourne les trois quarts conservés (de cette façon, les saillies se trouvent à l'extérieur). La balle choisie sera assez petite pour qu'elle embrasse exactement et plutôt un peu juste le col du flacon à fermer (sans s'occuper de la bague du flacon), et on serre avec une ficelle d'une longueur telle qu'elle fasse dix ou douze fois le tour du col.

J'ai, de cette façon, conservé depuis plus d'un an : des potasses, des soudes caustiques, de la chaux vive, qui ne donnent aucun signe d'hydratation ni de carbonatation ; des liqueurs normales acides et alcalines dont le titre est resté parfaitement constant, malgré les températures extrêmes de l'été et de l'hiver.

Il me semble donc que ce moyen, commode et économique, convenant également aux larges et aux petites tubulures, peut rendre des services réels.

HUSSENOT.

L'AFFAIRE GRAWITZ

Tribunal civil de Lille.

Présidence de M. Hedde.

Le tribunal vient de prononcer son jugement dans l'affaire Grawitz. Il décide que les expertises antérieures ne sauraient en droit être opposées aux teinturiers de Roubaix, Tourcoing et Lille qui n'y ont pas été représentés; que les défendeurs doivent être admis notamment à prouver devant de nouveaux experts que les brevets Bobeuf et Paraf Javal constituent des antériorités aux brevets Grawitz.

Au point de vue de la contrefaçon, les parties sont également renvoyées devant les experts, à l'effet de faire établir si les échantillons saisis sont des noirs d'aniline verdissables ou inverdissables, produits du premier jet ou par avivage, et enfin si les teinturiers emploient les procédés Grawitz ou d'autres.

Quant aux fabricants, les experts auront à déterminer s'ils peuvent reconnaître si les noirs qu'ils ont employés proviennent d'une teinture par les procédés Grawitz.

En résumé, le tribunal fait droit à toutes les conclusions des teinturiers.

L'expertise est confiée à MM. Bardy, chimiste au ministère du commerce, L'Hotte, chimiste au Conservatoire des arts et métiers de Paris, et Decaux, sous-directeur des teintures aux Gobelins.

(Extrait du *Journal de Tourcoing* du 13 janvier 1887.)

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Septembre 1886. (*Suite de janvier, p.* 123.)

I. — PRODUITS CHIMIQUES. (*Suite.*)

176303. — 22 mai 1886, Corne, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Appareil servant à l'extraction du soufre contenu dans les terres sulfureuses, minerais, et en général dans toutes les matières contenant ce produit, ainsi qu'à la sublimation du soufre brut.

— 176344. — 25 mai 1886, Société anonyme : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication de composés résultant de l'action de l'acide lévulique sur les hydrazines aromatiques.

III. — POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIBLES.

— 175870. — 5 mai 1886, Aulagne (les sieurs), à Monteux (Vaucluse). — Serpentaux sifflants, fusées-orphéons, fusées chemin de fer, bombes-harmonie. (Brevet de 5 ans.)

IV. — CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 175942. — 5 mai 1886, Goublier, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. Nouveau système de bougies ou chandelles doubles.

— 176184. — 17 mai 1886, Livesey, représenté par Pagès et Joubert, rue Sainte-Apolline, 2, Paris. — Perfectionnements dans les savons liquides. (*Brevet anglais.*)

— 176285. — 22 mai 1886, Hall, représenté par Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans l'épuration des huiles végétales.

— 176308. — 28 mai 1886, Declercq, rue Masséna, 58, à Lille. — Procédé d'épuration et de décoloration des huiles brutes de maïs.

— 176336. — 25 mai 1886, Dubois, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Appareil servant à l'extraction du soufre contenu dans les terres sulfureuses, minerais, et en général dans toutes les matières contenant ce produit, ainsi qu'à la sublimation du soufre brut.

V. — ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 175745. — 24 avril 1886, Tiribilot, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouveau vernis industriel.

— 176028. — 10 mai 1886, Frayssinier, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements à la fabrication du caoutchouc.

— 176098. — 12 mai 1886, Fayaud, rue Saint-Denis, 77, Paris. — Nouveau procédé de vulcanisation du caoutchouc pur en feuilles.

— 176284. — 22 mai 1886, Kaiser, représenté par Parmentier, rue de Lancry, 10, Paris. — Procédé pour donner des dessins en relief à des feuilles de caoutchouc avec et sans couleurs.

VI. — SUCRES.

— 175780. — 27 avril 1886, Rudnicki, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé nouveau pour l'obtention directe de sucre raffiné des sucres sensiblement colorés de deuxième ou troisième jet.

— 175798. — 28 avril 1886, Pirotte, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Injecteur à gaz carbonique.

— 175988. — 7 mai 1886, Mailliar, Lamblot et Malliard (Jules), représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau système d'extraction du sucre des mélasses et des jus sucrés appelé *division*.

176260. — 20 mai 1886, Dehne, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Joint en caoutchouc pour rendre étanches les plateaux de filtres-presses.

176304. — 25 mai 1886, Delori, élisant domicile chez le sieur Ernest Carez, rue Jean-Lafontaine, à Saint-Quentin. — Système de pesage de betteraves applicable aux fabriques de sucre.

VII. — BOISSONS.

— 175766. — 30 avril 1886, Rochier, représenté par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Procédé de nettoyage des tuyaux amenant la pression dans les fûts à bière.

— 175767. — 28 avril 1886, Hénault, à Vierzon-Village (Cher). — Liqueur dite : *La Berrichonne.*

— 175960. — 8 mai 1886, Thieulin, à la Viotte, banlieue de Besançon (Doubs). — Carafon à air comprimé.

— 175963. — 8 mai 1886, Veau, à Saint-Germain-de-la-Coudre (Orne). — Appareil automatique pour réfrigérant d'alambic.

— 175987. — 7 mai 1886, Gaehler et Zwinger, rue d'Enghien, 29, Paris. — Cartouche de limonade gazeuse ou non gazeuse servant à préparer instantanément une limonade rafraîchissante.

— 176004. — 8 mai 1886, Rebeaud et Laur, représentés par Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Appareil embouteilleur, boucheur et capsuleur simultané, à poumon extensible pour tous liquides.

— 176095. — 12 mai 1886, Buhler, représenté par Dieu-Aide, rue de la Banque, 18, Paris. — Appareil filtrant pour bière, vin et autres liquides.

— 176104. — 12 mai 1886, Hill, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Appareil hydro-pneumatique pour élever de la bière ou d'autres liquides, ou les mettre sous pression et pouvant également être employé pour produire de la force motrice.

— 176214. — 18 mai 1886, Tourelet, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système de bouchage pour bouteilles, flacons, etc.

— 176227. — 18 mai 1886, Padro, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 26, Paris. — Fabrication d'une eau gazeuse artificielle.

VIII. — VIN, ALCOOL, ÉTHER, VINAIGRE.

— 175674. — 28 avril 1886, Piot, à Somain (Nord). — Nouvelle colonne à distiller à double barbotage continu.

— 175688. — 28 avril 1886, de Gaulne, rue Vital-Carles, 24, Bordeaux. — Appareil dit : *Chromographe*, pour les vins, etc.

— 175707. — 23 avril 1886, Société Barbou fils, représentée par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Machine à boucher les bouteilles dite : *Barboucheuse*.

— 175756. — 24 avril 1886, Villard et Besson, représentés par Brocard, rue Ferrandière, 44, Lyon. — Appareil portatif pour la distillation, à la fois ou séparément, des matières solides ou liquides.

— 175823. — 29 avril 1886, Cutillas y Cutillas, représentés par Marillier et Rebelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Appareil pour le transport des vins.

— 175849. — 4 mai 1886, Meynieu, cours Saint-Médard, 24, Bordeaux. — Capsule métallique à bande de sûreté pour la garantie des liquides, conserves en bouteilles, flacons.

— 175971. — 10 mai 1886, Pucelle, quai de Limoges, 40, à Saumur (Maine-et-Loire). — Alambic *système Pucelle*.

— 176247. — 19 mai 1886, Stauffert, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareil agitateur pour mélanger les liquides dans les foudres.

— 176299. — 22 mai 1886, Dupré fils, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Machine portative pour capsuler les bouteilles.

IX. — SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

— 175719. — 24 avril 1886, Heckel (docteur), cours Lieutand, 31, Marseillle. — Nouveau procédé de préservation des morues et de tout poisson desséché et même des viandes conservées, contre le vice appelé *rouge*, et destruction, même préventive, du champignon qui occasionne cette dépréciation d'origine parasitaire.

— 175933. — 4 mai 1886, Asche (les sieurs), représentés par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Machine à agrafer hermétiquement les boîtes à conserves et pour d'autres usages.

— 175965. — 8 mai 1886, Société Robert frères, à la Madeleine-lez-Lille (Nord). — Application nouvelle de boîtes, vases, flacons, etc., pour le logement et la vente en détail des premiers jus de margarine.

— 176065. — 11 mai 1886, Société Le Breton et Fruh, représentée par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système de bouchage perfectionné.

— 176091. — 12 mai 1886, Société Le Breton et Fruh. — Machines à réduire en purée les tomates ou autres légumes et les fruits.

— 176097. — 12 mai 1886, Legras, représenté par Faugé, rue Guilhem, 5, Paris. — Nouveau système de bouchage hermétique des bouteilles, flacons, etc.

— 176173. — 15 mai 1886, Hoorn, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de conservation du lait en bouteille et en boîtes.

— 176288. — 22 mai 1886, Scharman, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouveau procédé pour conserver des produits agricoles de toute espèce.

— 176316. — 24 mai 1886, Deshusses, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et appareils pour la fabrication des bonbons fourrés au caramel.

— 176341. — 25 mai 1886, von Wohlfarth, Heumann et Heimann, représentés par Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Bougies désinfectantes pour conserver la viande à l'état frais.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Septembre.

— 175778. — 27 avril 1886, Pierce, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans les composés fertilisants et dans les procédés de fabrication des mêmes.

— 175690. — 30 mars 1886, Société Henry et Ce, à Langon (Gironde). — Produit dit : *antilimax*, ayant pour objet la destruction des limaçons, chenilles, etc.

— 175723. — 27 avril 1886, Genin, à Bourgoin (Isère). — Nouveau procédé de panification.

— 175692. — 28 avril 1886, Claro, à Deulemont (Nord). — Rouissage artificiel des lins, chanvres et autres textiles végétaux susceptibles d'être rouis.

— 175716. — 28 avril 1886, Marseilhan, rue du Poids-de-l'Huile, 8, Toulouse. — Poudre blanche impalpable spécialement affectée au lissage et repassage perfectionnés du linge à repasser.

— 175709. — 23 avril 1886, Société Tugot frères, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau genre de peinture dite : *Peinture bronze contre oxydante.*

— 175738. — 24 avril 1886, Société anonyme le *Ferro-Nickel*, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Alliage nickel, cuivre et aluminium, dit : *Maillechort spécial* (procédé Lechesne).

— 175758. — 27 avril 1886, Manhès, représenté par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Perfectionnements dans le traitement des minerais et autres matières aurifères et argentifères.

— 175695. — 23 avril 1886, O'Keenan, rue de la Boëtie, 23, Paris. — Pile automatique.

— 175726. — 24 avril 1886, Latarche, représenté par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements apportés aux piles thermo-électriques.

— 175720. — 24 avril 1886, Bernex et Cari-Mantrand, rue Paradis, 38, Marseille. — Perfectionnement économique dans la fabrication des pâtes à papier diverses, par l'emploi d'un nouveau composé chimique désagrégeant, désincrustant et blanchissant toutes les matières végétales filamenteuses ou textiles, comme alfa, sparte, paille, joncs ou banque de la Camargue, etc.

— 175847. — 4 mai 1886, Chapellier, à Ernée (Mayenne). — Réfrigérant du lait.

— 176016. — 10 mai 1886, Boutes, à Caussade (Tarn-et-Garonne). — Procédé de destruction radicale antiphylloxérique garantissant parfaitement la vitalité des ceps traités par ce moyen.

— 175912. — 4 mai 1886, Waite, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de teinture avec mordant perfectionné.

— 175918. — 4 mai 1886, Storck, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Four à fondre les minerais et autres produits métallurgiques.

— 175864. — 1er mai 1886, Société métallurgique du Midi, au Golfe-Juan (Vallauris) (Alpes-Maritimes). — Épuration des minerais des fontes de fer et soudabilité des métaux de fer, (procédé Aube)-

— 175865. — 1er mai 1886, la même. — Fabrication de l'acier et du fer (procédé Aube).

— 175866. — 1er mai 1886, la même. — Affinagage et épuration des cuivres (procédés Aube).

— 175867. — 1er mai 1886, Limousin, représenté par Delorme, rue Saint-Louis, 14, Saint-Étienne. — Fers aciérés préparés pour la fabrication des pelles, bèches, pioches et autres outils aratoires.

— 175812. — 28 avril 1886, Dun et Hasslacher, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Pile électrique à deux liquides.

— 175861. — 1er mai 1886, Velloni, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de pile électrique à écoulement.

— 175886. — 3 mai 1886, Société von Schenk frères, représentée par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Fabrication d'une composition minérale plastique qui permet d'enflammer les allumettes chimiques dites *Suédoises*.

— 175972. — 9 mai 1886, Frère à Saint-Quentin. — Matière épurante pour le gaz d'éclairage.

— 175937. — 5 mai 1886, Nivette, rue de Crimée, 169, Paris. — Nouveau procédé de teinture de plumes pour modes et parures.

— 175891. — 3 mai 1886, Hailes, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé perfectionné de gonflement des peaux de toutes sortes destinées au tannage.

— 176126. — 13 mai 1886, Gemton, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication sur place d'engrais artificiels.

— 176070. — 11 mai 1886, Oberg, représenté par Matray et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Procédé nouveau de produire un agent de filtrage.

— 176102. — 12 mai 1886, Hlousek, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Emploi nouveau du bois dans les arts textiles.

— 176164. — 15 mai 1886, Société P.-J. Maizier et F.-J.-W. Reitz, représentée par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé industriel de rouissage et de séchage artificiels du lin et autres plantes filamenteuses, et appareils servant à réaliser ce procédé.

— 176058. — 11 mai 1886, Société Holzer et Ce, représentée par Elsner et Nanhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour nettoyer à froid et à sec la laine, les déchets de laine, les tissus de toutes sortes, etc.

— 176107. — 12 mai 1886, Société dite : *The cassel gold extracting company limited*, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 56, Paris. — Procédé et appareil pour le traitement par électrolyse des métaux, des alliages et spécialement des minerais aurifères.

— 176073. — 11 mai 1886, Wood, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveaux fondants pour soudure et procédés pour leur application au traitement du fer et de l'acier.

— 176171. — 15 mai 1886, Sherman, représenté par Sette et Strebel, rue Mazagran, 6, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication du fer et de l'acier.

— 176221. — 18 mai 1886, Leyshon, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans la méthode et les appareils pour la fabrication des plaques ou feuilles de fer-blanc terne et pour galvaniser les feuilles de tôle.

(*A suivre.*)

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie J. LEBÈGUE et Ce, Éditeurs, 25, rue de Lille, à Paris.

Les téléphones usuels, par Charles Mourlon. — 2e édition entièrement refondue, avec 146 figures dans le texte et 11 planches hors texte. — Un fort volume in-8°, prix : 5 francs.

L'invention du téléphone est une des plus remarquables de notre époque, et le xixe siècle pourra s'en glorifier à juste titre.

L'auteur de ce traité a laissé de côté les questions de science pure, abandonnant aux lecteurs le soin de les rechercher, le cas échéant, dans les traités spéciaux. Il s'est attaché tout particulièrement à donner la description détaillée des systèmes de téléphones et de microphones les plus employés, des bureaux centraux, des accessoires d'installations (piles, sonneries, parafoudres, etc.), et des fils et câbles conducteurs.

Notons encore quelques bonnes pages sur les auditions téléphoniques et une série de devis à l'aide desquels les personnes les plus inexpérimentées pourront se rendre compte du coût d'une installation, quelque compliquée qu'elle soit.

Librairie de GEORGES MASSON, Éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.

La névrose. — Étude clinique et thérapeutique, dyspepsie, anémie, rhumatisme et goutte, obésité, amaigrissement, par le docteur M. Leven, médecin en chef de l'hôpital Rothschild. — Un volume in-8°, prix : 6 francs.

L'évolution et la vie, par Denys Cochin. — 2e édition avec une nouvelle préface de l'auteur. — Un volume in-12 de 308 pages, prix : 3 francs.

Leçons de thérapeutique. — *Les grandes médications*, par le docteur Georges Hayem, professeur de thérapeutique et de matière médicale à la Faculté de médecine de Paris. — Un volume grand in-8°, prix : 8 francs.

Librairie GAUTIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.

L'astronomie. — Revue mensuelle d'astronomie populaire, de météorologie et de physique du globe, par M. C. Flammarion. — Numéro de janvier 1887 (27 fig.) : *Annuaire astronomique pour* 1887, par M. C. Flammarion; *Météorites récemment tombés dans l'Inde*, par M. A. Daubrée, de l'Institut; *Les tempêtes et la prévision du temps*, par M. C. Flammarion; *Nouvelles de la science. Variétés :* La comète Barnard-Hartwig. La comète Finlay. Arc-en-ciel lunaire. Passages de corpuscules devant le soleil; *Observations astronomiques*, par M. E. Vimont.

Abonnement pour un an : Paris, 12 francs; départements, 13 francs; étranger, 14 francs. — Prix de chaque numéro, 1 fr. 20.

Annuaire pour l'année 1887, publié par le Bureau des longitudes, avec des notices scientifiques. — Un volume in-18 de 891 pages, prix : 1 fr. 50.

Ce volume est indispensable aux savants, c'est un des plus utiles et le meilleur marché que la librairie française ait produit.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — Ire PARTIE

Livraison 543 — MARS — Année 1887

SUR QUELQUES NOUVELLES SUBSTANCES RÉCEMMENT INTRODUITES DANS LE CHAMP DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Par M. Ivan Levinstein.

Les lecteurs qui tiennent à être au courant de tous les faits qui se produisent dans le domaine de l'industrie chimique nous sauront peut-être gré de leur avoir signalé trois nouveaux produits chimiques dont l'importance, au point de vue médical, commence à être généralement reconnue. Nous parlons du *salol*, de la *lanoline* et de l'*antifébrine*.

Le salol.

Le salol a été préparé pour la première fois, il y a trois ans, par M. le professeur Nencki, qui a aussi étudié ses propriétés physiologiques. Mais c'est au docteur H. Sahli que nous devons la mise en usage de ce nouvel antirhumatismal par excellence. M. Sahli a annoncé les résultats obtenus par lui dans une communication faite il y a quelques mois à la Société de médecine et de pharmacie, à Berne. Nencki et Heyden, successeurs, ont breveté dernièrement en Allemagne, en Angleterre et dans d'autres pays un procédé de fabrication industrielle du salol et ont concédé leurs droits de fabrication à MM. Durand et Huguenin, à Bâle, Heyden, successeurs, à Dresde, et E. Schering, à Berlin. La demande de brevet spécifie qu'il existe trois modes de fabrication industrielle de salol :

1. On l'obtient en chauffant de l'acide salicylique et du phénol ou du naphtol avec du pentachlorure de phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore.

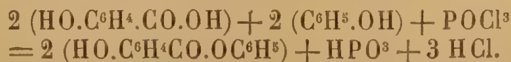
2. On l'obtient aussi en fondant des salicylates métalliques et du phénol ou du naphtol avec du pentachlorure de phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore.

3. On l'obtient enfin en traitant avec du pentachlorure de phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore le produit brut de la fabrication de l'acide salicylique.

Le dernier mode de fabrication donne des résultats très favorables.

La réaction générale qui donne lieu à la formation du salol est celle-ci :

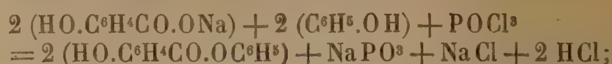
Lorsque les acides gras ou aromatiques sont chauffés avec du phénol ou du naphtol en présence d'un agent déshydratant, tel que l'oxychlorure de phosphore, par exemple, il se forme des éthers de ces acides. C'est ainsi que, quand l'acide salicylique et le phénol en quantités moléculaires sont chauffés de 120° à 130° avec de l'oxychlorure de phosphore, il se forme le salicylphényléther ou le « salol ».



$$2\,(HO.C^6H^4.CO.OH) + 2\,(C^6H^5.OH) + POCl^3$$
$$= 2\,(HO.C^6H^4CO.OC^6H^5) + HPO^3 + 3\,HCl.$$

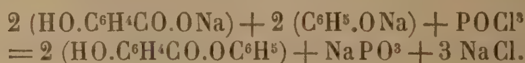
On peut obtenir, dans les mêmes conditions, l'éther salicylique du résorcinol en remplaçant le phénol par le résorcinol.

La réaction s'effectue d'une manière plus simple et donne un meilleur rendement, si l'on prend à la place de l'acide salicylique et du phénol leurs sels métalliques, comme le montrent les équations suivantes :



$$2\,(HO.C^6H^4CO.ONa) + 2\,(C^6H^5.OH) + POCl^3$$
$$= 2\,(HO.C^6H^4CO.OC^6H^5) + NaPO^3 + NaCl + 2\,HCl;$$

ou :



$$2\,(HO.C^6H^4CO.ONa) + 2\,(C^6H^5.ONa) + POCl^3$$
$$= 2\,(HO.C^6H^4CO.OC^6H^5) + NaPO^3 + 3\,NaCl.$$

L'oxychlorure de phosphore peut être remplacé par le pentachlorure de phosphore.

Au lieu d'opérer sur l'acide salicylique, on peut se servir du produit brut que l'on obtient dans la fabrication de cet acide. La réaction dont ce produit résulte peut être exprimée par l'équation :

$$2\,(C^6H^5ONa) + CO^2 = NaO.C^6H^4CO.ONa + C^6H^5OH.$$

Ce mélange est traité, après refroidissement, soit par l'oxychlorure de phosphore, soit par le pentachlorure de phosphore. La réaction à laquelle donne lieu ce traitement peut être représentée par l'équation :

$$4\,(C^6.H^5ONa) + 2\,CO^2 + POCl^3 = 2\,(HO.C^6H^4CO.OC^6H^5) + NaPO^3 + 3\,NaCl.$$

Enfin, le salol s'obtient aussi en chauffant pendant quelque temps en vase clos, à une température de 180 à 200°, un mélange de carbonate de phénol, de soude caustique et de phénol, et en le traitant, après l'avoir laissé un peu refroidir, avec de l'oxychlorure de phosphore ou du pentachlorure de phosphore.

Tous les renseignements que l'on a sur le salol sont nécessairement très restreints, la fabrication de ce produit étant de trop récente date.

Tout ce qui a été publié sur ce sujet se borne à des extraits de la communication mentionnée plus haut du docteur Sahli, qui n'examine le salol qu'au point de vue thérapeutique. Le salol est reconnu comme antirhumatismal très efficace. M. le professeur Nencki a démontré que le salol, étant insoluble, passe par l'estomac sans être altéré et ne se décompose en acide salicylique et phénol que dans le duodénum, sous l'action du pancréas. Il en résulte que son action sur l'organisme humain est celle de l'acide salicylique et du phénol réunis, avec cette différence que le salol peut être employé en fortes doses sans exercer l'influence nuisible sur l'organisme qu'exercent l'acide salicylique et le phénol. On dit que le salol se montre très efficace contre la névralgie et d'autres maux semblables. M. Sahli attribue les propriétés antipyrétiques du salol au phénol qu'il contient et croit que c'est à la même cause que le salol doit sa valeur comme antirhumatismal, étant dans cette qualité plus puissant que l'acide salicylique seul. Le salol est aussi un antiseptique très énergique et est surtout recommandé pour l'usage dans les opérations chirurgicales, vu qu'il n'est pas caustique ni irritant comme l'acide salicylique et le phénol. M. Sahli l'emploie aussi comme dentifrice en le dissolvant dans l'alcool et en ajoutant une certaine quantité de cette solution à de l'eau.

Au point de vue chimique et physique, le salol se comporte comme les corps gras. Il est soluble dans l'éther, l'alcool et l'essence de pétrole, cristallise en cristaux volumineux bien formés et possède une odeur agréable. Son point de fusion est situé à 43° centigrades.

Nous croyons en avoir dit assez pour faire voir que cette substance intéressante est destinée à jouer un rôle important dans la médecine et l'hygiène, et peut-être même dans l'industrie.

Nous croyons devoir ajouter, pour rendre cet article plus complet, un extrait de la séance du 24 janvier de la Société de médecine interne de Berlin, que publie la *Semaine médicale* du 2 février dernier.

D^r Q.

Quelques observations thérapeutiques au sujet du salol.

« M. Herrlich.—Le salol a été découvert, comme vous le savez, par Nencki (de Berne), et c'est Sahli qui en fit les premières applications thérapeutiques.

Le salol est une combinaison de deux corps bien connus, l'acide salicylique et l'acide phénique. Il se dédouble en 60 parties d'acide salicylique et 40 d'acide phénique.

Ce corps se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline ayant une odeur aromatique, provenant de l'éthyl-salicylique qu'il contient souvent. Il a une saveur légèrement amère. La préparation du salol chimiquement pur se fait à Berne même. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, ainsi que dans les huiles grasses et volatiles. Les propriétés antiseptiques du salol égalent celles de l'acide salicylique et, comme il n'est pas toxique, il pourra être substitué avec avantage à l'iodoforme pour l'usage externe.

Au point de vue de son emploi à l'intérieur, il faut insister avant tout sur ce fait intéressant, que d'après les observations de Nencki, le salol se décompose dans l'intestin, sous l'influence du suc pancréatique, en acide salicylique et en acide phénique.

Les deux acides, obtenus par la décomposition du salol dans la partie supérieure de l'intestin grêle, sont résorbés rapidement par la muqueuse intestinale et l'on peut, fort peu de temps après l'ingestion de 2 grammes de salol, démontrer la présence des deux acides qui le constituent dans les produits excrétés.

La dose journalière de salol est de 4 à 6 grammes administrés par prises de 50 centigrammes.

L'action du salol à l'intérieur est en rapport avec son contenu en acide phénique. Il faut noter que, grâce au salol, nous sommes en mesure d'administrer aux malades une dose d'acide phénique plus grande qu'on ne peut le faire en se servant du phénol lui-même. La question à résoudre est donc celle-ci : Jusqu'à quel point est-il possible de mettre à profit la propriété que possède le salol de se décomposer dans l'intestin ?

Sahli dit avoir observé que le salol guérissait le rhumatisme articulaire aigu, qu'i exerçait une bonne action sur les complications cardiaques, ainsi que sur la marche du rhumatisme chronique. Comme avec l'acide salicylique, il se produit avec le salol des bourdonnements d'oreilles. Le meilleur mode d'administration consiste à le donner en poudre sous forme de cachets ou de pastilles. Sahli s'est, en outre, servi de ce médicament dans des cas de névralgies rhumatismales et d'érythèmes noueux.

Il paraîtrait enfin que le salol modifie avantageusement les catarrhes de l'intestin accompagnés ou non d'ulcérations.

J'ai traité par le salol 23 cas de rhumatisme articulaire aigu typiques et, en outre, plusieurs cas de rhumatisme chronique ou musculaire. L'action du salol sur le rhumatisme articulaire aigu est très manifeste. Un malade, auquel on administre 10 grammes de salol se rétablit très rapidement, et comme la promptitude de cette action ne correspond pas aux 6 grammes d'acide salicylique contenu dans les 10 grammes de salol, il faut reconnaître, avec Sahli, que l'acide phénique est aussi pour quelque chose dans l'action du salol. Il faut bien savoir, toutefois, que cet agent n'a d'action ni sur les récidives, ni sur les complications cardiaques.

Chez une jeune fille âgée de neuf ans, j'ai observé successivement quatre rechutes.

J'ai remarqué que c'étaient précisément les cas de rhumatisme articulaire aigu, accompagnés d'une élévation excessive de la température, qui étaient le plus vite modifiés par le salol ; d'une façon générale, du reste, on peut dire que les avantages de tous les agents anti-rhumatismaux semblent étroitement liés à leur action antipyrétique. C'est pourquoi je n'admets pas qu'un cas de rhumatisme soit d'autant plus grave que la fièvre qui l'accompagne est plus élevée. C'est dans ces cas que l'administration des antipyrétiques est suivie des plus heureux résultats.

Le salol ressemble donc à tous les autres médicaments connus pour leur action anti-rhumatismale. Dans les cas atypiques, par exemple, dans le rhumatisme articulaire blennorrhagique, le salol n'exerce pas une action plus favorable que les autres médica-

ments. Il en est de même s'il s'agit du rhumatisme articulaire des femmes enceintes. A mon avis, le mieux est en pareil cas de fortifier le malade et de traiter les articulations atteintes par une hydrothérapie rigoureuse.

J'ai eu l'occasion d'administrer le salol dans quelques cas de fièvre typhoïde, d'endocardite ulcéreuse, de fièvre puerpérale et de diphtérie.

Je déclarerai tout d'abord que mes typhiques ne comportaient guère l'administration du salol; d'ailleurs, je n'ai pas administré ce médicament pendant toute la durée de la maladie, mais seulement par intervalles. Quoi qu'il en soit, plus le cas était grave, plus les symptômes gastriques occasionnés par le salol étaient gênants; néanmoins, l'état général des malades resta bon sous l'influence de ce médicament.

Quant aux effets du salol sur les autres malades que j'ai traités, je n'ai rien observé qui me paraisse digne d'être noté, sauf, cependant, des symptômes évidents d'intoxication chez une malade qui, dans l'espace de trois jours, avait pris 24 grammes de salol.

Il me reste à dire que, dans certaines affections de la vessie, l'administration du salol est réellement utile, parce que ce médicament s'oppose à la décomposition de l'urine. J'en ai pour ma part obtenu de bons résultats.

La cholestrine ou lanoline.

Bien que la cholestrine soit connue depuis un siècle entier, ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a commencé à la fabriquer industriellement. La cholestrine $C^{26}H^{44}O + H^2O$ jouit des mêmes propriétés physiques que les corps gras, tout en différant de ceux-ci au point de vue chimique. On la trouve non seulement dans l'organisme animal, mais encore dans le règne végétal. M. Liebreich a démontré récemment qu'elle se trouve dans l'épiderme humain, les cheveux, l'écaille de tortue, le sabot de cheval, etc. Pourtant, les calculs biliaires ont été pendant longtemps la seule substance dont on tirait la cholestrine. En 1872, M. Schulze a décrit une méthode pour tirer la cholestrine de la laine grasse (graisse de laine). Il chauffait cette laine pendant vingt heures environ en vase clos à 100° centigrades avec de la potasse alcoolique et, après avoir soutiré et évaporé la solution claire, il mêlait le résidu avec de l'eau et le traitait avec de l'éther. Par cette voie, il obtenait deux couches : la couche aqueuse contenant les acides gras et la graisse de laine à l'état de savons potassiques, et la couche éthérique contenant de la cholestrine en solution. Par évaporation et recristallisation à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther, M. Schulze obtenait de la cholestrine pure.

La cholestrine cristallise en tablettes clinorhombiques et a une réaction neutre. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très facilement soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme. Elle se dissout aussi dans les acides gras. Son point de fusion est de 145° centigrades et sa densité de 1.067.

M. le professeur Liebreich a fait l'observation que la cholestrine possède la faculté d'absorber plus de 1 pour 100 d'eau par poids et il a désigné cette propriété singulière par le nom de « lanosation », la cholestrine mêlée avec de l'eau étant appelée par lui « lanoline ». C'est aussi lui qui a fait attention le premier à la grande valeur thérapeutique de la lanoline. Peu de temps après, une maison industrielle à Berlin a commencé la fabrication de la lanoline pure, et cette fabrication croît sans cesse, ce qui n'est pas surprenant, étant donné les propriétés utiles de cette substance.

La lanoline peut être employée à la place de la vaséline, de la paraffine et du lard, et il y a tout lieu de croire qu'elle ne tardera pas à remplacer toutes ces substances dans l'usage médical. Grâce à sa faculté d'être absorbée par la peau avec une extrême facilité, la lanoline constitue un précieux véhicule pour toute sorte d'onguents, emplâtres, etc. Elle est aussi employée avec succès dans le massage.

En dehors de l'usage strictement médical, la lanoline est aussi employée pour fabriquer des parfums, des savons, des crèmes, pour graisser les objets de cuir, etc.

Le procédé employé dans la fabrication industrielle de la lanoline est basé sur la

méthode Schulze. La graisse de laine brute ou l' « huile de laine » s'obtient à la manière ordinaire en traitant la laine grasse avec des liquides saponifiants et en décomposant le produit par des acides minéraux. D'après MM. Jaffé et Darmstaedter, propriétaires de la fabrique de lanoline à Berlin, l'huile de laine brute contient jusqu'à 70 pour 100 de cholestrine et 30 pour 100 d'acides gras. Pour obtenir de la lanoline pure, la première opération consiste à saponifier par la soude caustique les acides gras contenus dans la graisse de laine. Par ce traitement, on obtient une émulsion, laquelle, étendue d'eau, fournit ce qu'on appelle le « lait de laine ». Dans l'appareil centrifuge, ce dernier se sépare, à l'instar du lait de vache, en « crème » et « lait écrémé ». La crème contient de la lanoline que l'on obtient à l'état brut en précipitant le liquide par un sel de chaux. Le produit brut est chauffé pour séparer l'eau qu'il contient et purifié d'après un procédé récemment breveté (Voir page 53).

En terminant, je ferai remarquer que, pour déterminer la présence de la cholestrine ou de la lanoline dans les corps gras, M. Liebreich se sert de la méthode proposée par M. Liebermann pour la détermination du cholestol. Cette méthode consiste à dissoudre la substance essayée dans l'acide acétique anhydre et à ajouter à la solution, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré. La présence de la cholestrine dans le liquide détermine une coloration bleue.

Les essais suivants sont recommandés pour s'assurer de la pureté de la lanoline commerciale :

1. — Après avoir placé 2 à 3 grammes de lanoline dans un petit flacon avec 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 30 pour 100, on met un papier de tournesol rouge dans le col du flacon. Si la lanoline essayée contient de l'ammoniaque, le papier bleuit.

2. — En chauffant au bain-marie 10 parties de lanoline avec 50 parties d'eau distillée, la lanoline pure doit se séparer à l'état d'une huile limpide. Si elle n'est pas pure, l'huile est trouble et écumeuse.

3. — Mêlée ou triturée avec de l'eau dans un mortier, la lanoline, si elle est pure, doit former une masse pâteuse et contenir 100 pour 100 d'eau. Si elle est impure, la masse a un aspect savonneux et n'adhère pas à la spatule.

Antifébrine ou acétanilide C^8H^9NO.

Les propriétés fébrifuges dont jouit l'acétanilide sont connues depuis plusieurs années. Il y a peu de temps, on a commencé à fabriquer cette substance d'une manière très simple, en chauffant l'acide acétique cristallisé avec de l'aniline et en distillant le produit. La réaction s'effectue suivant l'équation :

$$NH^2C^6H^5 + HO.CO.CH^3 = N(CO.CH^3)C^6H^5.H. + H^2O.$$

(*Journal of the Society of Chemical Industry.*)

SUR LA PROPORTION DANS LAQUELLE LE CHLORURE DE CHAUX EN POUDRE PERD SON CHLORE ACTIF

En 1874, j'avais lu un mémoire sous le même titre à la Société chimique de Newcastle. Les expériences décrites dans ce mémoire avaient été faites au laboratoire sur des échantillons gardés dans de petits flacons. On se demande naturellement, si les résultats obtenus dans ces conditions peuvent fournir des données concluantes sur la proportion dans laquelle le chlorure de chaux en poudre perd son chlore actif étant gardé dans des tonneaux, comme il est d'usage dans le commerce.

En vue de résoudre cette question, j'ai rempli trois tonneaux de forme et dimensions usuelles, chacun de 6 quintaux, de chlorure de chaux, et pendant une période de douze mois, j'ai analysé chaque mois des échantillons de chlorure contenu dans ces tonneaux, en analysant en même temps, à titre de comparaison, d'autres échantillons gardés dans des flacons de 4 onces de capacité.

Deux de ces tonneaux portant les marques respectives A et B ont été remplis de chlorure de chaux fabriqué avec du calcaire d'Irlande par deux différentes fabriques, le troisième portant la marque C a été rempli de chlorure provenant du calcaire français. En même temps que les tonneaux, on a rempli trois séries de douze flacons, portant les marques respectives A, B et C, de chacune de trois sortes de chlorure. Tonneaux et flacons ont été placés dans une cave. Un thermomètre à maxima et à minima marquait la température de la cave. Le tableau suivant montre la température de la cave pendant le temps de l'expérience.

TABLEAU I.

	MINIMUM. — Degrés Fahrenheit.	MAXIMUM. — Degrés Fahrenheit.	MOYENNE. — Degrés Fahrenheit.
Février	40	49	47.7
Mars	42	46	43.5
Avril	42	51	45.7
Mai	45	52	47.5
Juin	47	57	54.1
Juillet	53	62	58.0
Août	54	61	56.9
Septembre	50	60	54.9
Octobre	46	52	49.2
Novembre	42	50	46.6
Décembre	38	48	43.7

(Voir, pour la comparaison des thermomètres Fahrenheit et centigrade, l'*Annuaire du Bureau des longitudes*, page 535, année 1887.)

On voit que la température de la cave était presque uniforme pendant toute l'année, le maxima étant de 62° Fahrenheit et le minima de 38° Fahrenheit.

Vers la fin de chaque mois, les tonneaux étaient percés dans différentes parties de petits trous et des échantillons en étaient tirés pour l'analyse. En même temps était analysé le contenu de trois flacons pris dans les séries respectives A, B et C.

Le tableau II montre le percentage de chlore actif trouvé dans différents échantillons pendant chaque mois.

TABLEAU II.

DATE DE L'ANALYSE.	TONNEAUX. A	B	C
1885.			
Le 29 janvier	37.00	38.30	36.00
Le 27 février	36.90	38.10	35.90
Le 30 mars	36.70	38.00	35.60
Le 28 avril	36.90	37.80	35.50
Le 28 mai	36.30	37.40	35.20
Le 25 juin	36.10	37.00	33.90
De 28 juillet	35.30	36.70	33.90
Le 28 août	35.20	36.20	33.90
Le 29 septembre	34.60	36.00	33.70
Le 29 octobre	34.80	35.80	33.50
Le 28 novembre	34.50	35.40	32.80
1886.			
Le 5 janvier	33.80	35.10	32.90

DATE DE L'ANALYSE.	FLACONS.		
	A	B	C
1885.			
Le 29 janvier	37.20	38.00	36.19
Le 27 février	36.90	37.80	35.90
Le 30 mars	36.90	37.40	35.60
Le 28 avril	36.80	37.60	35.60
Le 28 mai	36.60	37.10	35.60
Le 25 juin	36.20	36.90	35.20
Le 28 juillet	35.80	36.60	34.60
Le 28 août	35.70	36.20	34.70
Le 29 septembre	35.50	36.20	34.80
Le 29 octobre	35.70	36.00	34.60
Le 30 novembre	35.10	36.00	33.80
1886.			
Le 5 janvier	34.90	36.20	34.30

Une analyse complète des échantillons pris dans les tonneaux a été faite au commencement et à la fin de l'expérience. Le tableau III montre les résultats de cette analyse.

TABLEAU III.

LE 29 JANVIER 1885.

	TONNEAUX.		
	A	B	C
Chlore actif	37.00	38.30	36.00
Chlore à l'état de chlorure	0.35	0.59	0.32
Chlore à l'état de chlorate	0.25	0.08	0.26
Chaux	44.49	43.34	44.66
Magnésie	0.40	0.31	0.43
Peroxyde de fer	0.05	0.04	0.02
Alumine	0.43	0.41	0.33
Oxyde de manganèse	Traces.	Traces.	Traces.
Acide carbonique	0.18	0.30	0.48
Matière siliceuse	0.40	0.30	0.50
Eau et pertes	16.45	16.33	17.00
	100.00	100.00	100.00
Chlore........ TOTAL	37.60	38.97	36.58

LE 5 JANVIER 1886.

	TONNEAUX.		
	A	B	C
Chlore actif	33.80	35.10	32.90
Chlore à l'état de chlorure	2.44	2.42	1.97
Chlore à l'état de chlorate	0	0	0
Chaux	43.57	42.64	43.65
Magnésie	0.34	0.36	0.38
Peroxyde de fer	0.05	0.04	0.02
Alumine	0.35	0.36	0.35
Oxyde de manganèse	Traces.	Traces.	Traces.
Acide carbonique	0.80	1.48	1.34
Matière siliceuse	0.50	0.40	0.50
Eau et pertes	18.15	17.20	18.89
	100.00	100.00	100.00
Chlore........ TOTAL	36.24	37.52	34.87

Les échantillons de chlorure de chaux gardés dans les flacons ont aussi été analysés au commencement et à la fin de l'expérience pour déterminer le chlore à l'état d'hypochlorite, de chlorure et de chlorate. Le tableau IV montre les résultats de l'analyse.

TABLEAU IV.

LE 29 JANVIER 1885.

	FLACONS.		
	A	B	C
Chlore à l'état d'hypochlorite.......	37.20	38.00	36.10
Chlore à l'état de chlorate.........	0.18	0.17	0.26
Chlore à l'état de chlorure.........	0.40	0.72	0.39
Chlore........ TOTAL.........	37.78	38.89	36.75

LE 5 JANVIER 1886.

	FLACONS		
	A	B	C
Chlore à l'état d'hypochlorite......	34.90	36.20	34.30
Chlore à l'état de chlorate.........	0	0	0
Chlore à l'état de chlorure.........	2.02	2.26	1.77
Chlore........ TOTAL.........	36.22	38.46	36.07

Pour l'analyse, les méthodes suivantes ont été employées :

Le chlore actif a été déterminé par la méthode Penot, c'est-à-dire avec une solution type d'acide arsénieux. Pour déterminer le chlore à l'état de chlorure, la portion dans laquelle le chlore actif venait d'être dosé, a été acidulée avec de l'acide azotique, et après la neutralisation de l'excès d'acide par du carbonate de chaux, la solution a été titrée avec une solution type d'azotate d'argent. La différence entre la quantité de chlore indiquée par cette méthode et celle trouvée par la méthode Penot, donne la quantité de chlore existant à l'état de chlorure de chaux.

Pour déterminer le chlore existant à l'état de chlorate, une portion du chlorure de chaux essayé a été bouillie avec une solution d'acide sulfureux en vue de réduire les chlorates et les hypochlorites en chlorures. Après que l'excès d'acide sulfureux eut été chassé par ébullition et addition de quelques gouttes d'acide azotique, la solution a été neutralisée par du carbonate de chaux, et la totalité de chlore a été dosée avec une solution type d'azotate d'argent. La différence entre le chlore total et celui existant à l'état d'hypochlorite et de chlorure a donné la quantité de chlore existant à l'état de chlorate.

Les autres éléments constitutifs du chlorure de chaux essayé ont été déterminés comme à l'ordinaire.

En examinant les tableaux ci-dessus, on voit qu'en général une perte graduelle et régulière de chlore actif a eu lieu pendant les onze mois auxquels s'étend l'expérience. La perte totale de chlore actif dans chacun des échantillons de chorure de chaux a été celle-ci :

ÉCHANTILLONS.	TONNEAUX.	FLACONS.
A....................	3.20 pour 100	2.30 pour 100
B....................	3.20 —	1.80 —
C....................	3.10 —	1.80 —

Il est pourtant à remarquer que dans le cas de tonneaux, la perte de chlore actif a été en réalité moins grande, et ceci pour la raison suivante :

Les résultats des analyses complètes font voir que les échantillons de chlorure de chaux gardés dans les tonneaux ont absorbé, pendant l'année, de l'acide carbonique et de l'eau, et leur poids s'est trouvé augmenté en conséquence. Il est hors de doute que

l'absorption d'acide carbonique et d'eau est beaucoup plus grande dans les tonneaux soumis à l'expérience que dans ceux qui se trouvent dans des conditions ordinaires, en raison du nombre croissant de trous dont les premiers ont été percés durant l'expérience pour prélever des échantillons. Les quantités additionnelles d'acide carbonique et d'eau absorbées par les échantillons gardés dans les tonneaux ont été celles-ci :

TONNEAUX.	POUR 100
A.	2.32
B.	2.05
C.	2.95

En raison de cette augmentation de poids, le taux de la perte de chlore actif dans les échantillons de chlorure de chaux gardés dans les tonneaux se trouve réduit au percentage suivant :

TONNEAUX.	POUR 100
A.	2.40
B.	2.46
C.	2.10

Il en résulte que la perte de chlore actif dans les échantillons gardés dans les tonneaux ne diffère pas beaucoup de la perte dans les échantillons gardés dans les flacons, la perte moyenne étant pour les premiers de 2.32 pour 100 et pour les derniers de 1.97.

Il en est de même de la perte de chlore total. Cette perte a été dans les deux cas celle-ci :

	TONNEAUX.	FLACONS.
A.	1.36 pour 100	0.86 pour 100
B.	1.45 —	0.43 —
C.	1.11 —	0.68 —

Mais dans les échantillons gardés dans les tonneaux, la perte de chlore totale est inférieure à celle indiquée ci-dessus, en raison de l'augmentation de leur poids par suite de l'absorption d'acide carbonique et d'eau. En réalité, cette perte se chiffre :

TONNEAUX.	POUR 100
A.	0.50
B.	0.67
C.	0.65

On voit que la perte de chlore total dans les échantillons gardés dans les tonneaux est presque la même que dans les échantillons gardés dans les flacons, la perte moyenne étant de 0.61 pour 100 pour les premiers, et de 0.66 pour 100 pour les derniers.

La petite quantité de chlore trouvée dans chaque échantillon à l'état de chlorate au commencement de l'expérience a cessé d'exister en combinaison vers la fin de l'expérience.

La quantité de chlore à l'état de chlorure a augmenté comme il suit au cours de l'expérience :

	TONNEAUX.	FLACONS.
A.	2.09 pour 100	1.62 pour 100
B.	1.83 —	1.54 —
C.	1.65 —	1.38 —

Les résultats de l'expérience qui vient d'être décrite montrent que le chlorure de chaux en poudre étant gardé en tonneaux ou en flacons à une température de 60° Fah-

renheit, environ pendant douze mois, ne perd que 2 à 3 pour 100 de son chlore actif et 1 pour 100 de son chlore total.

Mais en pratique il arrive très rarement que le chlorure de chaux soit gardé dans des endroits où la température puisse être maintenue pendant longtemps à 60° Fahrenheit, surtout pendant l'été. Très souvent, le chlorure de chaux est gardé dans des endroits où la température s'élève jusqu'à 70° et même 80° Fahrenheit. Il serait donc important de déterminer la proportion dans laquelle le chlorure de chaux perd son chlore actif à cette température.

En vue d'obtenir des données sur ce sujet, j'ai commencé une expérience dont je publierai en temps opportun les résultats.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry.*)

SUR LE PEROXYDE DE PHOSPHORE

Par MM. T.-E. Thorpe et A.-E. Tutton.

(*Journal of the Chemical Society.*)

Lorsque le phosphore brûle à l'air, à une température ordinaire, l'anhydride phosphorique est le seul oxyde qui se forme. A une température un peu plus élevée (50 à 60°), il se forme, à côté de l'anhydride phosphorique, de petites quantités d'anhydride phosphoreux (1), et ce n'est que quand le phosphore entre en combustion vive que l'anhydride phosphoreux se produit en quantité considérable.

M. Blondlot (2) a émis l'avis que le produit primaire de la combinaison du phosphore avec l'oxygène est l'anhydride phosphorique ; l'anhydride phosphoreux ne résulterait que de l'action du phosphore sur ce produit, suivant l'équation :

$$3\,P^2O^5 + 4\,P = 5\,P^2O^3$$

Aux températures moins élevées et par un accès limité d'air, il se forme, en outre de l'anhydride phosphoreux, une légère substance rouge ou orangée, que l'on considère souvent, à tort, comme du phosphore amorphe. Cette substance est un vrai oxyde d'une composition parfaitement définie, qui correspond à la formule P^4O. La nature de cet oxyde a été pour la première fois étudiée par Le Verrier (3), qui a préparé des quantités considérables de cette substance. Reinitzer et Goldschmidt (4) ont obtenu le même oxyde par l'action du zinc, à 100°, sur le trichlorure de phosphoryle.

Si les fumées résultant de la combustion du phosphore, dans une quantité limitée d'air sec, sont aspirées par des tubes de verre chauffés à la vapeur, les oxydes qui se déposent sur les parois ne contiennent pas de phosphore libre. La prétendue inflammabilité spontanée de l'anhydride phosphoreux tient, en réalité, à la présence du phosphore qui s'y trouve mélangé probablement à l'état de phosphore blanc, décrit par MM. Remsen et Keïser (5).

Les quantités relatives d'anhydride phosphorique et d'anhydride phosphoreux ainsi formés varient avec la quantité d'air et la manière dont la combustion est effectuée. D'après M. Pagels (6), la proportion de l'anhydride phosphoreux excède rarement le tiers de celle de l'anhydride phosphorique. Nous avons pourtant réussi à obtenir des produits dans lesquels les deux anhydrides se trouvaient à proportions égales.

---

(1) Cowper et Lewis, *Journal of the Chem. Society*, 1884, 10.
(2) *Comptes rendus*, t. 66, p. 351.
(3) *Annalen*, t. 27, p. 167.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 13, p. 845.
(5) *Amer. Chem. Journ.*, t. 4, p. 459.
(6) *Journal für prakt. Chemie*, t. 69, p. 24.

D'après M. Reinitzer (1), le mélange de deux anhydrides, traité avec de l'eau, à une température moyenne, forme une solution *jaune*, qui a une réaction neutre et se coagule étant chauffée à 80°. Ce chimiste constate que cette substance revêt un caractère de colloïde, étant donné que sa solution ne passe pas par une membrane humectée. Tous les efforts que nous avons faits en vue d'obtenir ce singulier corps ont échoué. En agitant une certaine quantité de produits de la combustion du phosphore avec de la glace broyée, on en obtient la dissolution rapide avec formation *occasionnelle* d'un liquide d'un aspect jaune. Ce liquide peut être rendu incolore par filtration successive et a toujours une réaction franchement acide, qu'il soit jaune ou incolore. Sur le papier à filtrer, il laisse une petite quantité de poudre orangée finement divisée, qui donne, avec les alcalis et les acides, les réactions caractérisant le sous-oxyde de phosphore décrit par Le Verrier. La solution acide de cette substance reste parfaitement claire, étant chauffée à 80° avec des acides, et réduit l'azotate d'argent et le chlorure de mercure.

Une certaine quantité de deux anhydrides obtenus par la combustion lente du phosphore dans l'air desséché par l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique a été introduite dans un tube préalablement rempli d'acide carbonique. Ceci fait, la pointe du tube a été cassée et le tube a été mis en communication avec une pompe Sprengel. Quand l'acide carbonique eut été complètement retiré, le tube a été fermé et exposé à des températures croissantes, dans des bains de sels dont le point de fusion était connu. A une température de 290° environ, la masse blanche contenue dans le tube a commencé à s'altérer. On a pu observer la formation d'une quantité considérable de sous-oxyde rouge ou orangé de phosphore et une sublimation de cristaux transparents et très brillants. Le résidu coloré s'est trouvé être un mélange d'anhydride phosphorique et de sous-oxyde de phosphore. Les cristaux ont pu être chauffés à 100° sans qu'aucune modification en pût être appréciée. Ils n'étaient donc pas composés de phosphore. Chauffés à 180°, dans un bain d'acide sulfurique, ils se sont sublimés et encore une fois formés. Le sublimate a manifesté une parfaite homogénéité. Il était composé en partie par des cristaux détachés, en partie par des agrégats montrant les mêmes plans que les cristaux isolés. A la première vue, les cristaux semblaient appartenir au système régulier. Des mensurations cristallographiques exactes n'ont pas pu être effectuées, les cristaux déliquesçant très rapidement à l'air. Mais l'ensemble des propriétés optiques dont ils jouissent porte à croire que l'on se trouve en présence des cristaux appartenant au système orthorhombique.

Les cristaux se dissolvent instantanément, avec dégagement notable de chaleur, dans l'eau, en formant une solution fortement acide inaltérable à l'ébullition. Avec l'azotate d'argent, la solution donne un précipité blanc qui se noircit rapidement étant chauffé. Elle réduit le chlorure de mercure en calomel (chlorure mercureux), mais elle décolore très lentement le permanganate de potasse en solution, même étant chauffé après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Avec le « mélange magnésial », la solution forme immédiatement un précipité de double phosphate de magnésie et d'ammoniaque. Abandonnée pendant quelque temps, la portion filtrée contenant un excès de chlorure de magnésium donne de l'acide phosphomolybdique, étant traitée avec de l'acide azotique et du molybdate d'ammoniaque en solution.

Toutes ces réactions suffisent pour prouver que la solution contenait des acides phosphorique et phosphoreux.

Concentrée dans le vide, la solution forme un sirop visqueux composé par un mélange d'acides phosphorique et phosphoreux.

En neutralisant avec de la soude une solution d'une concentration moyenne de ces acides, *on n'observe aucune formation de précipité ou de sel peu soluble*. La solution neutralisée, concentrée dans le vide, fournit un épais sirop qui forme, étant abandonné

(1) *Berichte*, t. 14, p. 1884.

pendant quelque temps, une masse cristalline. Ce comportement est caractéristique pour le phosphite neutre de soude.

La solution aqueuse de ce sel donne les réactions suivantes :

Avec l'azotate d'argent, elle forme un précipité jaune virant au brun et devenant même quelquefois noir. Bouillie avec un excès de soude et traitée avec de l'azotate d'argent, la solution donne la même réaction. Les phosphites ne sont pas décomposés par l'ébullition avec des alcalis, tandis que les hypophosphites sont décomposés en phosphates, avec élimination d'hydrogène.

Avec le « mélange magnésial », la solution donne un précipité de phosphate de magnésie et d'ammoniaque. Les phosphites et les *métaphosphates* ne forment pas de précipités avec les sels magnésials en présence de l'ammoniaque, à moins de se trouver en solutions très concentrées. Il en résulte que la masse saline était composée par un mélange de phosphite et d'orthophosphate de soude.

Les réactions qui viennent d'être décrites mettent hors de doute que la dissolution des cristaux sublimés a fourni des acides phosphorique et phosphoreux. Pour déterminer la composition de ces cristaux, il a fallu les soumettre à l'analyse directe. Dans ce but, des quantités déterminées en ont été laissées déliquescer à l'air. La solution obtenue a été étendue avec de l'eau et évaporée à plusieurs reprises avec de l'acide azotique.

L'évaporation réitérée avec de l'acide azotique est nécessaire pour oxyder complètement l'acide phosphoreux. En effet, ce n'est que quand la solution est concentrée et que l'acide azotique devient fort que l'oxydation commence à être appréciable. La plus grande partie d'acide nitrique étant chassée par évaporation du liquide sirupeux, celui-ci a été étendu avec de l'eau et placé dans un creuset de platine contenant une quantité déterminée de chaux, laquelle a été, au préalable, partiellement éteinte, ayant été placée pendant quarante-huit heures dans une atmosphère saturée de vapeurs d'eau. Le creuset, avec son contenu, a été placé au bain-marie et ensuite chauffé au rouge jusqu'à ce que son poids devînt constant. Des expériences préliminaires ont démontré que la chaux, après avoir été partiellement convertie en azotate de chaux, se retrouve dans la quantité originelle, étant calcinée.

L'exactitude des résultats obtenus par cette méthode de détermination de l'acide phosphorique en dissolution dans l'eau ou dans l'acide azotique a été vérifiée par la détermination du phosphore dans le trichlorure de phosphore et dans le phosphore amorphe purifié. Dans les deux cas, des chiffres ont été obtenus qui sont tout à fait identiques avec ceux exigés par la théorie.

Dans la détermination de l'acide phosphorique d'après notre méthode, il faut prendre soin à ce que la chaux caustique n'absorbe pas d'humidité pendant l'opération du pesage.

Deux déterminations du phosphore dans les cristaux sublimés ont donné les résultats suivants :

I.	0 gr. 5300	ont donné	0 gr. 5961 P^2O^5
II.	0 gr. 3195	—	0 gr. 3620 —

ou, en centièmes,

I.	49.09 pour 100 P.
II.	49.46 —

Théorie :	P^2O^4.	49.20 —
	P^2O^5.	43.66 —
	P^2O^3.	56.36 —

Ces chiffres indiquent que les cristaux sublimés étaient constitués par un corps qui n'était ni l'anhydride phosphorique, ni l'anhydride phosphoreux. Le nouvel oxyde peut donc être regardé comme le peroxyde de phosphore ou l'anhydride hypophosphorique

correspondant aux peroxyde d'azote et d'antimoine. Il est possible qu'il est isomorphique avec ce dernier, étant donné que le cervantite, forme native de peroxyde d'antimoine, est aussi orthorhombique. Mais il reste encore à prouver si le poids moléculaire de cet oxyde peut être exprimé par la formule P^2O^4.

Le comportement du nouvel oxyde avec l'eau trouverait sa plus simple explication dans l'hypothèse qu'il est l'oxyde phosphoroso-phosphorique P^2O^5, P^2O^5, de même que le peroxyde d'antimoine est regardé comme une combinaison des oxydes antimonique et antimonieux. On pourrait admettre, par conséquent, qu'il est l'anhydride de l'acide hypophosphorique ou phosphoroso-phosphorique découvert par Salzer dans le liquide acide obtenu par l'immersion partielle du phosphore ordinaire dans l'eau au contact libre de l'air (1). La constitution de cet acide n'est pas, jusqu'ici, déterminée d'une façon satisfaisante; mais d'après le caractère général de ses sels, dont un grand nombre ont été préparés par Salzer, et examinés, au point de vue cristallographique, par Haushofer et W. Fresenius, il est très probable qu'il a pour formule $P^4O^{12}H^8$ ou $P^4O^4(HO)^8$.

Mais l'acide phosphoroso-phosphorique fraîchement préparé et en solution aqueuse médiocrement étendue ne se comporte guère comme le mélange d'acide phosphorique et phosphoreux. Il peut être bouilli sans se modifier et exerce une action réductrice sur les solutions des chlorures de mercure, d'or, de platine, et avec l'azotate d'argent, il donne un précipité blanc qui ne se noircit pas à l'ébullition. Cet acide décolore très rapidement la solution de permanganate de potasse, surtout à l'échauffement, tandis que la solution d'acide phosphoreux ne réduit que très lentement le permanganate de potasse. *Avec le carbonate ou l'acétate de soude, il forme un sel sodique acide peu soluble*, probablement $P^2O^6Na^2H^2\,CH^2O$. La solution obtenue par l'action de l'eau sur le nouvel oxyde ne donne aucune de ces réactions. C'est ce qui nous porte à croire que ce corps n'est pas l'anhydride de l'acide de Salzer, mais bien le vrai peroxyde de phosphore P^2O^4 et que, dans le mode de sa décomposition par l'eau, il se comporte aux températures basses comme le peroxyde d'azote :

$$Az^2O^4 + H^2O = H\,Az\,O^3 + H\,Az\,O^2$$
$$P^2O^4 + 3\,H^2O = H^3P\,O^4 + H^3\,P\,O^3$$

La preuve que le nouvel oxyde n'est pas une combinaison de P^2O et P^2O^3, semble encore être confirmée par la formation invariable et simultanée du sous-oxyde rouge en quantités relativement considérables par la sublimation des produits de combustion du phosphore. La poudre légère résultant de la combustion du phosphore est toujours parfaitement claire avant l'échauffement dans le vide; mais, après l'échauffement, le résidu est invariablement coloré en orangé ou en rouge. Il a été établi par l'analyse directe que c'était effectivement le sous-oxyde de phosphore, et non le phosphore rouge, qui se formait dans ces conditions. Comme le résidu est composé ordinairement par l'anhydride phosphorique et le sous-oxyde rouge, le peroxyde semble dériver de l'anhydride phosphoreux, peut-être, en concordance avec l'équation :

$$7\,P^2O^3 = 5\,P^2O^4 + P^4O.$$

Le fait qu'un sublimat cristallin peut être obtenu par l'échauffement des produits de combustion du phosphore a été déjà signalé par MM. Hautefeuille et Perrey (2), qui ont pourtant décrit cette substance comme l'une des trois modifications de l'anhydride phosphorique qui existent, suivant ces auteurs. Aucunes données analytiques n'ont été communiquées. Mais, à juger par le mode de sa formation, son caractère cristallin et les différentes manières dont il se dépose suivant les conditions de la sublimation, il paraît probable qu'il est identique avec la substance décrite dans la présente communication.

---

(1) *Annalen*, t. 187, p. 322.
(2) *Comptes rendus*, t. 99, p. 33.

SUR LES ALIZARATES DE FER ET DE CHROME

Par MM. L. Liechti et W. Suida.

A. — COMBINAISONS DE FER ET D'ALIZARINE.

I. — *Alizarate ferreux.*

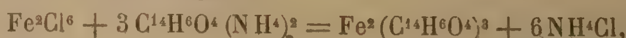
Cette substance s'obtient sous forme de précipité noir violet par la double décomposition des solutions de sulfate ferreux et d'alizarate d'ammonium. Lavé avec de l'eau, le précipité se dissout partiellement et s'oxyde davantage. Il est remarquable que l'oxydation de l'oxyde ferreux s'arrête, dans cette combinaison, avec la formation de l'oxyde ferroso-ferrique $(Fe^2O^3)(FeO)$, quand même cette combinaison eût été exposée à l'humidité pendant plusieurs semaines ; de telle sorte que la combinaison oxydée correspond au rouge d'alizarine normal dans lequel l'oxyde d'aluminium est substitué à l'oxyde ferrique et l'oxyde de calcium à l'oxyde ferreux.

L'alizarate ferreux fraîchement préparé est très soluble dans l'ammoniaque. L'alizarine empêche par conséquent l'hydrate ferreux d'être précipité par l'ammoniaque.

L'alizarate ferro-ferrique forme, étant desséché, une poudre noir-violet possédant un éclat bronzé.

II. — *Alizarate ferrique.*

Lorsqu'une solution de chlorure ferrique est mêlée avec une solution d'alizarate d'ammonium conformément à l'équation



$$Fe^2Cl^6 + 3\,C^{14}H^6O^4(NH^4)^2 = Fe^2(C^{14}H^6O^4)^3 + 6\,NH^4Cl,$$

un précipité noir brunâtre d'alizarate ferrique se forme. Ce précipité, peu soluble dans l'eau distillée, est très soluble dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale est colorée en violet.

Le précipité étant bien lavé, desséché et épuisé avec l'éther, une certaine quantité d'alizarine entre en solution et le résidu forme, après avoir été desséché, une poudre noire dont la formule de constitution est $Fe^2O^3(C^{14}H^6O^3)^{2.5}$.

III. — *Action de l'acétate de calcium sur l'alizarate ferrique.*

Une solution de chlorure ferrique contenant une quantité déterminée d'acétate de calcium étant ajoutée à une solution d'alizarate d'ammonium, un précipité noir-violet se produit qui est bien lavé avec de l'eau, desséché et épuisé avec l'éther.

Si les corps ci-dessus nommés sont employés dans des proportions que voici :

$$Fe^2Cl^6 : 6\,NH^3 : 3\,C^{14}H^8O^4 : Ca(C^2H^3O^2)^2,$$

le précipité est partiellement soluble dans l'ammoniaque et la portion qui en est filtrée ne contient pas de chaux. Mais si de plus grandes quantités d'acétate de calcium sont employées (2 ou 3 molécules), le même précipité se forme, et l'excès de chaux se trouve dans la portion filtrée. L'analyse de différents précipités a montré que leur constitution correspond à la formule

$$(Fe^2O^3)\,CaO\,(C^{14}H^6O^3)^3H^2O.$$

Il paraît donc que lorsqu'un excès d'acétate de calcium est employé, la composition de la combinaison formée est analogue à celle du rouge d'alizarine normal.

IV. — *Action de l'hydrate ferrique sur l'alizarine et l'acétate de calcium.*

Les hydrates ferreux et ferriques fraîchement précipités et lavés sont colorés partiellement par l'alizarine, mais ceci n'arrive que très lentement.

Cependant la coloration progresse très rapidement aussitôt que de l'acétate de calcium est ajouté au mélange.

Si l'hydrate ferrique pur, fraîchement préparé et bien lavé, est broyé avec la pâte d'alizarine et l'eau, dans des proportions correspondantes à la formule

$$(Fe^2O^3)\ 3\,C^{14}H^8O^4,$$

et que le mélange soit graduellement chauffé à 100° centigrades et soumis à l'ébullition pendant 5 heures (l'eau lui étant restituée au fur et à mesure qu'elle s'évapore), un précipité se forme qui est jusqu'à un certain point soluble dans l'eau distillée, avec une coloration violette. Ce précipité étant lavé, desséché et épuisé avec l'éther, une quantité considérable d'alizarine se dissout dans le dernier. Le résidu présente un corps dont la formule de constitution est

$$(Fe^2O^3)^3\,(C^{14}H^6O^3)^2.$$

Il est plus que probable que, par une longue ébullition, une partie de l'hydrate ferrique perd, sous forme d'eau, plusieurs de ses groupes hydroxyles, en donnant lieu à la formation d'une combinaison très basique qui peut être considérée comme un mélange d'une combinaison moins basique et d'oxyde ferrique.

Si une autre portion de l'hydrate ferrique est mêlée avec de l'alizarine et de l'acétate de calcium [dans les proportions de $Fe^2O^3 : CaO : 3(C^{14}H^8O^4)$] et soumise à l'ébullition pendant 5 heures, un épais précipité violet se forme qui peut être purifié avec de l'eau et de l'éther, ce dernier dissolvant une certaine quantité d'alizarine. La portion aqueuse filtrée de ce précipité ne contient pas de chaux et montre une réaction franchement acide. Cette couleur a pour formule

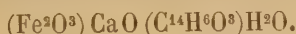
$$(Fe^2O^3)\,CaO\,(C^{14}H^6O^3)^{2.8};$$

ce qui prouve que la proportion de l'oxyde ferrique par rapport à la chaux y est aussi celle de la couleur d'alizarine normale.

Si les mêmes corps sont mêlés dans les proportions de

$$Fe^2O^3 : 2\,CaO : 3(C^{14}H^8O^4),$$

une couleur noir-violet se forme dont la portion filtrée contient beaucoup de chaux. Etant analysée, cette couleur donne des résultats qui correspondent à la formule



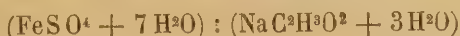
$$(Fe^2O^3)\,CaO\,(C^{14}H^6O^3)H^2O.$$

En conséquence, cette substance paraît être le violet d'alizarine normal dont les proportions normales sont $(R^2O^3) : (RO)$.

V. — *Essais de teinture.*

Des expériences ont été effectuées en vue de déterminer le comportement de l'hydrate ferrique avec l'alizarine et la chaux en présence des fibres de coton.

1° Une étoffe de coton a été mordancée avec un mélange de solutions de sulfate ferreux et d'acétate de soude dans des proportions correspondantes à



$$(FeSO^4 + 7\,H^2O) : (NaC^2H^3O^2 + 3\,H^2O)$$

ou à

$$[FeSO^4 + Fe(C^2H^3O^2)^2].$$

Deux jours après le mordançage, l'étoffe a été fixée dans un bain d'ammoniaque étendue, et ensuite bien lavée avec de l'eau distillée. L'oxyde ferrique étant déterminé, quatre morceaux d'étoffe ont été teints avec des quantités croissantes d'acétate de chaux et avec des quantités d'alizarine suffisantes pour former l'alizarate ferrique. Les échantillons teints ont été soumis à l'ébullition dans l'eau distillée et analysés en vue de déterminer la quantité d'oxyde ferrique par rapport à celle de la chaux. Il faut mentionner que

l'étoffe mordancée, étant teinte sans le concours de l'acétate de chaux, forme une coloration violet brunâtre très faible ; mais si l'acétate de chaux est présent dans le bain, une vive coloration violette est obtenue.

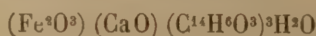
L'analyse a fait voir que chaque molécule d'oxyde ferrique fixée sur la fibre exige 1 molécule de chaux, et même dans le cas où un excès d'acétate de chaux se trouve dans le bain, l'oxyde ferrique ne s'empare de la chaux que dans la proportion indiquée.

2° Une pièce de calicot a été teinte avec une couleur composée d'acétate ferrique, d'acide acétique, d'alizarine, d'empois et de quantités croissantes d'acétate de chaux. Ces substances ont été employées dans des proportions que voici : 1 molécule d'oxyde ferrique, 3 molécules d'alizarine et 0, 1, 2 et 3 molécules d'acétate de chaux. La pièce a été desséchée, soumise à l'action de la vapeur et enfin soumise à l'ébullition dans l'eau distillée. Il s'est trouvé encore une fois que la couleur employée sans addition d'acétate de chaux a formé une coloration très pauvre et faible, tandis que la coloration produite avec addition d'acétate de chaux a été d'un beau violet brunâtre.

Pour déterminer l'influence qu'exerce le savonnage sur le rapport de l'oxyde ferrique avec la chaux, un morceau de l'étoffe teinte et soumise à l'ébullition a été encore une fois soumis à l'ébullition pendant 1 heure 1/2 dans un vase ouvert contenant une solution de savon. Après l'avoir retiré et bien lavé, on l'a fait bouillir dans l'eau distillée. Les spécimens savonnés et non savonnés ont été analysés.

Les résultats de ces expériences confirment ceux des expériences effectuées précédemment en vue de déterminer la quantité de chaux enlevée par la couleur. Par le savonnage, l'oxyde ferrique et la chaux sont tous les deux séparés, mais toujours dans les mêmes proportions relatives.

En somme, les expériences sur le violet d'alizarine tendent à confirmer les données obtenues dans l'étude du rouge d'alizarine. La formule



$$(Fe^2O^3)\,(CaO)\,(C^{14}H^6O^3)^3H^2O$$

obtenue ici pour le premier rend pleinement acceptable, pour le dernier, la formule

$$(Al^2O^3)\,(CaO)\,(C^{14}H^6O^3)^3H^2O.$$

B. — COMBINAISONS DE CHROME ET D'ALIZARINE.

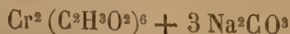
I. — *Alizarate normal de chrome.*

Lorsqu'une solution d'alun chromique est mêlée avec de l'alizarate de sodium ou d'ammonium dans des proportions nécessaires pour former un alizarate normal de chrome, un précipité se produit composé d'hydrate de chrome et d'alizarine. Ce précipité est presque complètement soluble dans un excès de soude (surtout étant chauffé) avec formation d'une solution rouge brunâtre. Neutralisée avec de l'acide sulfurique étendu, cette solution se colore en rouge pourpre sans former un précipité. Traitée avec du chlorure de sodium, elle produit un précipité rouge pourpre qui est séparé, desséché et épuisé avec l'alcool absolu. L'alcool étant évaporé, il reste une masse bronzé verdâtre dont la constitution correspond à la formule

$$Cr^2(C^{14}H^6O^4)^3 + 3\,(C^{14}H^8O^4).$$

Cette substance est très soluble dans l'eau, même étant desséchée, et dans l'ammoniaque.

Lorsqu'une solution d'alizarine dans l'oléate de soude (en quantités équivalentes) est traitée avec des solutions d'alun chromique, il se sépare un mélange d'alizarine et (probablement) d'oléate de chrome qui reste inaltéré même étant bouilli. La solution décrite par Liechti et Schwitzer comme contenant



$$Cr^2(C^2H^3O^2)^6 + 3\,Na^2CO^3$$

forme, étant bouillie avec l'alizarine, un précipité rouge brunâtre, tandis qu'avec le sul-

fate dit à 1/3 (obtenu de l'alun chromique et de la soude) la réaction n'a lieu qu'après addition d'acétate de soude.

Un mélange d'alizarine et d'acétate de chaux ou l'alizarate de calcium lui-même ne colorent l'hydrate chromique que très difficilement, même après longue ébullition. Mais une certaine quantité d'acétate de soude étant ajoutée, la réaction commence subitement.

L'alizarate de chrome basique ne peut pas être obtenu de l'alum chromique, de l'alizarine et du carbonate de soude mêlés dans des proportions exprimées par la formule

$$[Cr^2(SO^4) + K^2SO^4 + 24H^2O] + 1.5\,C^{14}H^8O^4 + 3Na^2CO^3,$$

attendu que l'alizarine se sépare rapidement et même l'addition d'acétate de chaux reste inefficace.

L'alizarate normal de chrome peut être obtenu en traitant une quantité déterminée d'acétate de chrome nitrique avec une quantité proportionnelle d'alizarine et un excès d'ammoniaque et en faisant bouillir la solution violet rougeâtre obtenue jusqu'à neutralisation plus ou moins complète. Il se sépare un précipité violet pourpre et le liquide devient incolore. Le précipité est filtré, lavé avec l'eau, épuisé avec l'éther et desséché. L'analyse montre qu'il a pour formule

$$Cr^2\,(C^{14}H^8O^4)^3.$$

Cet alizarate normal de chrome est insoluble dans l'eau ; mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque en formant une solution rouge violet.

II. — *Alizarate de chrome et de calcium.*

Cette combinaison peut être préparée de la même manière que l'alizarate normal de chrome. Une solution d'acétate de chrome nitrique et d'acétate de chaux étant mêlée avec uue solution d'alizarate d'ammonium dans un excès d'ammoniaque, il se forme nn précipité violet noirâtre d'alizarate de calcium. Le tout est bouilli pour chasser l'excès d'ammoniaque et, à la suite de cette opération, le précipité devient brun rougeâtre et le liquide se décolore. Si la proportion des corps dont il est composé est de 1 molécule d'oxyde de chrome et 1 molécule d'oxyde de calcium pour 3 molécules d'alizarine, la portion filtrée, après ébullition avec l'ammoniaque, contient des traces de chaux ; si une plus grande quantité de chaux est employée, la portion filtrée en contient une quantité considérable, la constitution du précipité restant toujours celle correspondante à la formule

$$(Cr^2O^3)\,(CaO)\,(C^{14}H^8O^4)^3.$$

Insoluble dans l'eau, ce précipité est soluble, par l'ébullition, dans l'ammoniaque, bien que difficilement. Plus il est employé de chaux dans la préparation, plus intense est la coloration noir violet que prend le précipité.

III. — *Essais de teinture.*

Ces essais de teinture effectués sur mordants de chrome correspondent à ceux mentionnés plus haut et effectués sur mordants de fer.

Une étoffe de coton a été mordancée dans une solution d'acétate de chrome, desséchée, fixée dans une solution bouillante de soude et enfin bien lavée dans l'eau distillée. La quantité d'oxyde de chrome fixé de cette manière sur l'étoffe a été déterminée par calcination. Quatre pièces de l'étoffe mordancée ont été teintes respectivement avec l'alizarine pure et l'alizarine contenant 1, 2 et 3 molécules d'acétate de chaux (le dernier a été calculé d'après la quantité d'oxyde de chrome fixé sur l'étoffe). Après avoir été teintes, les pièces ont été bouillies à plusieurs reprises dans l'eau distillée, desséchées et analysées en vue de déterminer la quantité d'oxyde de chrome par rapport à celle de la chaux. La pièce teinte avec l'alizarine ne contenant pas de chaux a montré une très

faible coloration. L'intensité de la coloration augmentait avec la quantité de chaux employée.

L'analyse des pièces a démontré que la proportion normale de chaux n'est atteinte que dans le cas où 3 molécules de cette dernière sont employées pour 3 molécules d'alizarine.

Des étoffes de coton ont aussi été teintes avec une série de couleurs composées d'acétate de chrome, de pâte d'alizarine et d'amidon, avec ou sans addition d'acétate de chaux. La proportion de ces substances a été celle de 1 molécule d'oxyde de chrome, 0.05, 1 et 2 molécules de chaux pour 3 molécules d'alizarine.

Après avoir été desséchées et soumises à l'action de la vapeur, les étoffes ont été bouillies dans l'eau chaude, une partie en a été analysée et le reste a été bouilli avec du savon pendant 1 heure 1/4 dans un vase ouvert, lavé et aussi analysé. Il s'est trouvé, encore une fois, que la coloration produite sans l'emploi de chaux était très pauvre et résistait peu au savonnage, tandis que la présence de la chaux déterminait une coloration chocolat très intense.

Les résultats de ces essais font voir que les composés chromiques de l'alizarine tendent à contenir, à l'instar des composés analogues de fer et d'aluminium, l'oxyde de chrome et la chaux dans la proportion de $Cr^2O^3 : CaO$.

NOTES COMPLÉMENTAIRES SUR L'ALIZARATE DE CALCIUM ET D'ALUMINIUM.

I. — *Action de l'hydrate de calcium sur l'alizarate normal de calcium.*

Lorsqu'un alizarate normal de calcium est mêlé dans un vase clos avec de l'eau de chaux parfaitement claire et abandonné pendant quelque temps, une portion de l'alizarate de calcium se dissout en formant une solution rouge rubis. Cette solution étant bouillie pendant peu de temps seulement, il se sépare un précipité rouge brunâtre en même temps que le liquide devient incolore et contient beaucoup de chaux libre. Par un lavage prolongé avec de l'eau, ce précipité se dissout en formant une solution violette. L'analyse fait voir que ce corps est un alizarate basic de calcium ayant pour formule

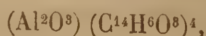
$$(CaO.C^{14}H^6O^3 + CaO).$$

C'est cette combinaison qui se dissout initialement dans de l'eau de chaux. Le comportement de cette solution, après l'échauffement, laisse supposer qu'un alizarate de calcium beaucoup plus basique existe dans la solution froide. En effet, l'expérience montre que 5 molécules de chaux peuvent tenir en solution 1 molécule d'alizarate basique de calcium.

II. — *Alizarate d'aluminium et de calcium.*

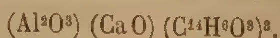
Cette combinaison s'obtient facilement, sous forme de précipité rouge foncé, par l'action de l'acétate de chaux et de l'acétate d'aluminium sur l'alizarate d'ammonium.

Cette couleur se dissout par un lavage prolongé dans l'eau et est aussi partiellement soluble dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale, filtrée et évaporée à siccité, laisse un résidu qui, d'après l'analyse, a pour formule



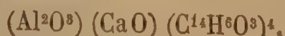
$$(Al^2O^3)(C^{14}H^6O^3)^4,$$

tandis que la portion insoluble dans l'ammoniaque a pour formule



$$(Al^2O^3)(CaO)(C^{14}H^6O^3)^3.$$

La couleur originelle a pour formule



$$(Al^2O^3)(CaO)(C^{14}H^6O^3)^4.$$

Il paraît par conséquent que l'ammoniaque tire l'alizarine et l'alizarate normal d alumi-

nium en laissant comme résidu un alizarate d'aluminium et de calcium qui est plus basique que le rouge d'alizarine normal.

III. — *Teinture en toile de coton.*

Deux couleurs ont été préparées avec de l'amidon, de l'acétate d'aluminium et de l'alizarine, dont la composition respective correspondait au rouge normal et au rouge normal plus 1 molécule d'alizarine.

Des pièces de toile ont été enduites de ces couleurs, desséchées, soumises à l'action de la vapeur et bien bouillies dans de l'eau distillée.

Une partie en a été analysée après cette opération, tandis qu'une autre partie a été bouillie avec du savon pendant 1 heure 1/4 dans un vase ouvert, bien lavée dans l'eau distillée et analysée. Soumises à l'action de la vapeur, les pièces se sont teintes en rouge. Seulement, celles qui ont reçu un surplus d'alizarine avaient sur leur surface des taches d'alizarine libre, et en les lavant dans l'eau chaude, elles déposaient la dernière. Après savonnage, toutes les pièces possédaient presque la même nuance.

Ces expériences font voir que le rouge d'alizarine normal

$$[Al^2O^3.CaO.(C^{14}H^8O^4)^3]$$

peut s'emparer de l'alizarine, mais l'excès en est éliminé par des liquides alcalins. Ceci peut être prouvé en teignant encore une fois avec l'alizarine une étoffe déjà teinte avec le rouge d'alizarine normal. L'étoffe s'empare d'une nouvelle portion d'alizarine qu'elle rend du reste étant soumise à l'action du savon. J. E.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry.*)

SUR LA FABRICATION DU BLEU MÉTHYLÈNE

Par Otto Mulhauser.

(*Dingler's Journal*, t. 262, p. 371.)

Pour la préparation industrielle du bleu méthylène, deux réactions sont employées : l'une, découverte en 1876 par Caro, consiste à oxyder la diméthylparaphénylènediamine en présence de la quantité nécessaire d'acide sulfhydrique en solution acide ; d'après l'autre, décrite par Œhler en 1872, on oxyde une base sulfurée obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la nitrosodiméthylaniline en solution sulfurique très acide. Les deux procédés sont industriels et également appliqués.

Procédé à la charrée de soude.

Pour la préparation de la matière colorante brute, il faut, comme appareils, d'abord trois cuves en bois munies chacune d'un agitateur, d'un couvercle avec trou d'homme pour l'introduction des matières et d'un tuyau d'échappement pour les gaz produits dans la réaction. Au-dessous de ces trois *cuves à couleur brute*, sont trois autres cuves appelées *cuves à couleur de zinc ;* chacune de ces dernières porte un grand cadre à filtres destiné à recevoir la matière colorante brute, tandis que les eaux coulent dans les cuves où l'on précipite de nouvelles quantités de matière colorante qu'on rassemble sur un nouveau filtre. Les liqueurs mères sont alors jetées.

A ce triple système de cuves (trois cuves à matière colorante brute, trois cuves à couleur de zinc, six filtres), il faut ajouter un double système de cuves à purifier la matière colorante brute, consistant en deux cuves pour traiter la couleur brute à l'eau froide ou à l'eau chaude, et deux autres cuves pour recevoir les liqueurs après leur passage sur un filtre intermédiaire.

L'ensemble des cuves a une contenance de 3,000 litres.

La préparation de la couleur brute comporte les opérations suivantes :

I) Préparation de la nitrosodiméthylaniline ; II) sulfuration ; III) oxydation ; IV) précipitation ; V) filtration.

I. — *Préparation de la nitrosodiméthylaniline.* — Dans chacune des cuves à couleur brute on met 1200 litres d'eau, puis on y verse une solution de 10 kilogrammes de diméthylaniline, dans un ballon (70 kilogrammes) d'acide chlorhydrique. On fait cette solution d'avance, de préférence dans une chaudière émaillée; on verse d'abord dans celle-ci l'acide étendu de 50 litres d'eau, puis, en agitant, la diméthylaniline. On prend cette précaution d'agiter pour obtenir rapidement une dissolution complète de l'amine dans l'acide, résultat qu'on n'obtiendrait qu'après un temps beaucoup plus long si l'on opérait directement dans la grande cuve.

Pour préparer la solution de nitrite, on dissout 6 kil. 6 de nitrite de soude dans environ 150 kilogrammes d'eau. On met cette solution dans un tonneau placé au-dessus de chaque cuve et muni d'un robinet.

Au bout de 12 heures, on ouvre le robinet des tonneaux à nitrite, et la solution s'écoule par des tubes en plomb plongeant jusqu'au fond des cuves. L'écoulement dure deux heures. La température de la solution avant la nitrosation doit être d'environ 8 à 9° ; à la fin, elle est de 10 à 12°. Suivant la saison, on règle la température au moyen de glace ou de vapeur.

Pendant la nitrosation, il faut agiter continuellement. Quand elle est terminée, on ajoute encore dans chaque cuve deux ballons d'acide chlorhydrique.

II. — La *sulfuration* a pour but d'éliminer l'excès d'acide nitreux, de réduire la nitroso en amine et de saturer la liqueur d'hydrogène sulfuré.

On produit ce dernier au moyen de charrée de soude très fraîche et humide.

1) *Élimination de l'acide nitreux.* — Pour mesurer le sulfure on se sert, le plus commodément, d'un seau en bois de 25 litres. Le seau rempli de charrée a un poids net d'environ 35 kilogrammes. Pour éliminer l'acide nitreux des trois cuves, il faut deux seaux de charrée.

Dans chaque cuve, on jette avec une pelle à main un tiers de seau de charrée. Il se dégage alors une fumée vert-jaune ; on ajoute un deuxième tiers : on voit immédiatement se dégager les vapeurs jaune-rouge de l'acide nitreux déplacé par l'hydrogène sulfuré qui se dissout dans l'eau. Ces opérations durent environ cinq minutes pendant lesquelles il ne faut pas cesser d'agiter. La liqueur a alors une odeur d'acide sulfhydrique.

2) *Réduction et saturation au moyen d'acide sulfhydrique.* — Avant la réduction, on ajoute encore deux nouveaux ballons d'acide chlorhydrique et on commence alors à verser la charrée. Par pauses de une heure et demie à deux heures, chaque cuve reçoit quatre à cinq seaux. Pendant chaque addition d'un seau de charrée, — ce qui dure environ deux minutes, — on remet toujours l'agitateur en mouvement pour répartir également la charrée au fond de la cuve. Il faut ici surveiller la réaction, car la masse mousse facilement et déborde ; on évite cet accident, dans le cas où il tend à se produire, en arrêtant un instant l'agitateur.

Quand on a achevé l'addition de charrée, on arrête l'agitateur de façon que le dégagement d'acide sulfhydrique puisse se produire paisiblement et lentement, que le gaz puisse se dissoudre au lieu de s'échapper. La réduction est ordinairement terminée quand on a ajouté quatre seaux de charrée. Si l'on trempe alors un morceau de papier à filtrer dans la solution, il ne doit plus prendre la couleur jaune caractéristique de la nitroso. On laisse enfin reposer une nuit après avoir ajouté encore un demi ou un seau de charrée.

La solution est devenue d'un blanc laiteux ; elle contient essentiellement : du chlorhydrate d'amidodiméthylaniline, de petites quantités d'une base sulfurée, — corps qui

donneront tous deux la matière colorante bleue — du lait de soufre, et le résidu de charrée, enfin un peu de charrée inattaquée qui viendra gêner au moment de l'obtention de la matière colorante. Le chlorure de calcium n'est pas ici à prendre en considération ; il agira, plus tard, surtout comme précipitant.

Pendant la sulfuration, la liqueur passe par une série de colorations qui font voir que, pendant cette opération, il ne se forme pas seulement de la diamine, mais aussi de la matière colorante ; celle-ci passe alors à l'état de leucobase, ou bien elle se trouve en partie transformée en rouge méthylène qui est un produit de sulfuration plus élevée que le bleu.

Dans le tableau suivant, on a résumé les différentes réactions colorées offertes par la liqueur pendant la réduction à la charrée.

NUMÉRO du seau.	TEMPÉRATURE après l'addition de charrée.	HEURE.	RÉACTION SUR PAPIER A FILTRER.	ASPECT DE LA LIQUEUR.
1*	16°	9 h. 20	Jaune pur.	Jaune brun.
		10 15	Jaune, orangé.	Vert noirâtre.
		10 30	Jaune, orangé, rouge.	Noir.
2	17 5	11 05	....	Brun noir.
		11 20	Jaune, rouge, bleu.	Noir.
		11 45	Jaune, rouge très foncé.	Noir foncé.
3	19	12 00	....	Brun chocolat.
		12 30	Jaune, bleu et rouge.	Bleu.
4	20	1 50	....	Très bleu.
		2 50	....	Rouge.
5**	21	4 00	....	Incolore.

* Température initiale, 14°.
** Le 5e seau n'a pas été versé complètement.

III. — L'*oxydation* s'effectue par addition à la liqueur sulfurée d'une solution de perchlorure de fer de densité 1,16 à 1,17, ce qui correspond à une teneur de 20 à 21 p. 100 en Fe^2Cl^6. On ajoute du perchlorure jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfhydrique ait complètement disparu, et de façon que la liqueur en contienne un léger excès. Pour l'oxydation, il suffit presque toujours de quatre ballons de 70 kilogrammes de perchlorure de fer ayant la densité indiquée plus haut.

La plupart du temps, on reconnaît à l'œil si l'on a ajouté assez de perchlorure. La liqueur oxydée doit paraître bleu foncé ; si elle est rouge-bleu, il faut encore oxyder. Il arrive souvent que la liqueur traitée par le perchlorure de fer dégage encore, au bout de quelque temps, de l'hydrogène sulfuré ; dans ce cas, il faut encore ajouter de l'oxydant. Ces accidents, qui peuvent se produire de temps en temps, proviennent en partie de ce que la charrée a été versée irrégulièrement ou de ce que l'agitation a été insuffisante.

On peut faire les essais suivants pour voir si une cuve a reçu assez de perchlorure : on prend un échantillon de la liqueur, on le précipite par le sel et un peu de chlorure de zinc ; on en met un peu sur un morceau de papier à filtrer et sur l'auréole produite, on verse une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium ; s'il se forme des taches bleuâtres, la quantité de perchlorure de fer ajoutée est suffisante ; si, au contraire, après avoir trempé une feuille de papier à filtrer dans la liqueur à essayer et y avoir versé une goutte de perchlorure, on remarque que la couleur se fonce, c'est que l'oxydation est imparfaite.

Quand les solutions sont complètement oxydées, on précipite la matière colorante.

IV. — Dans chaque cuve, on verse, en agitant, 180 kilogrammes de sel gemme ; la

matière colorante ne se précipite alors qu'en partie; pour la précipiter complètement, on ajoute encore dans chaque cuve 25 kilogrammes de chlorure de zinc ($d = 1.5$).

Pour voir si la couleur est complètement précipitée, on fait l'essai suivant : sur un morceau de papier à filtrer, on met un peu du précipité; puis, pour l'étaler, on trempe dans la liqueur; on l'examine alors à la lumière réfléchie; si la matière colorante est complètement précipitée, on voit des flocons bleus sur un fond rouge. Si, au contraire, le fond est bleu ou rouge-bleu, c'est que la précipitation est incomplète; il faut encore ajouter un peu de sel ou de chlorure de zinc. Quand on est assuré que tout est précipité, on filtre immédiatement sur un filtre en laine fixé sur un châssis.

V. — La *filtration* dure 2 à 3 heures pendant lesquelles il faut toujours agiter. La couleur brute reste sur filtre et les eaux rouges vont dans la barque placée au-dessous. Dans la cuve supérieure, il reste encore un résidu. On jette ce résidu dans un cuvier en bois, où on le lave avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus de couleur. L'extrait aqueux est réuni plus tard à la couleur brute dans les cuves à épuisement. Le résidu est jeté.

Pour activer l'égouttage de la couleur brute, on la remue sur le filtre avec une spatule en bois. Elle est alors prête pour l'épuisement. La couleur brute consiste en bleu méthylène, résidu de charrée, soufre coloré par du bleu et résidu de sel.

Les eaux rouges donnent la *couleur de zinc*. Pour effectuer cette préparation, on prend 36 kilogrammes de poudre de zinc, dont on fait une bouillie avec un peu d'eau; dans chaque cuve, on verse donc 12 kilogrammes de zinc. On se sert pour cela d'une cuiller en fer et on verse, par cuve, une cuillerée toutes les 10 minutes, en agitant énergiquement. La liqueur fume; il se dégage des torrents d'hydrogène sulfuré. On ajoute du zinc jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore. On continue d'agiter et on verse alors dans chaque cuve 1 ballon, soit 70 kilogrammes de perchlorure de fer; la solution se colore en bleu et, comme elle contient encore du sel et du chlorure de zinc, le bleu se précipite. Alors on filtre; les eaux sont jetées et, sur le filtre, reste la *couleur de zinc*.

On procède ensuite à la préparation de la couleur. Comme on vient de le voir, dans la fabrication du bleu méthylène, on obtient la *couleur brute* et la *couleur de zinc* qui vont servir à préparer la matière colorante brute.

A. — *Travail de la couleur brute.*

Premier extrait. — La cuve à épuisement est remplie d'eau et on chauffe à 24° par la vapeur d'eau. On ajoute 18 kilogrammes de perchlorure de fer, puis la couleur brute provenant de 6 cuves; on agite jusqu'à complète dissolution de la matière colorante et des sels qui l'imprègnent; puis on laisse reposer et, pour mieux clarifier la liqueur, on étale à la surface quelques poignées de sel de cuisine. Après 12 heures de repos, on décante au moyen d'un siphon qui débouche sur un filtre. Au bout de 2 heures, toute la liqueur filtrée est dans la cuve inférieure. Au début de l'opération, les premières eaux sont troubles; il est avantageux de les faire couler sur un premier filtre et, quand elles sont devenues limpides, on les envoie sur un second. De cette façon, la filtration se fait très rapidement.

La liqueur filtrée est alors complètement précipitée par 200 kilogrammes de sel marin et 30 kilogrammes de chlorure de zinc. Quand, au moyen d'un essai, on s'est assuré que cette précipitation est bien complète, on fait couler sur un filtre placé au-dessous. Avant que la liqueur n'arrive au filtre, il est avantageux de la faire passer par un crible qui retient les grains de sel non dissous. Finalement, on fait égoutter la matière colorante.

Deuxième extrait. — On remplit de nouveau d'eau la cuve à épuisement; on chauffe à 24° et on ajoute 18 kilogrammes de perchlorure de fer. On y jette le résidu ramassé sur le filtre et on continue le traitement comme dans le premier épuisement.

Troisième extrait. — Pour le troisième épuisement, on ne prend qu'environ 9 kilogrammes de perchlorure de fer; pour le reste, on procède comme plus haut.

Comme tous les sels ont été extraits dans les deux premiers épuisements, c'est ce dernier qui donne la couleur la plus belle, la plus riche et la plus pure. Cet extrait ne contient plus de rouge méthylène. Si la couleur était très riche, il faut encore faire un quatrième épuisement. D'ordinaire, cependant, trois suffisent.

Le résidu ramassé sur le filtre après le dernier épuisement et celui qui reste dans la cuve sont repris dans la cuve à décoction où on les traite par l'acide chlorhydrique.

B. — *Couleur de décoction.*

Premier extrait. — La cuve à décoction est à moitié remplie d'eau; on ajoute 15 kilogrammes d'acide chlorhydrique; on agite énergiquement et on fait bouillir. La liqueur est d'abord bleu foncé, puis bleu clair, quelquefois même incolore; il se dégage de l'acide nitreux. Dès que la masse bout, on verse 30 kilogrammes de perchlorure de fer et on filtre aussitôt au-dessus d'une barque inférieure. Le but de cette décoction est de réduire le bleu méthylène précipité sur le soufre finement divisé qui le retient attaché. Dans la barque inférieure, on oxyde encore avec 8 kilogrammes de perchlorure de fer, puis on précipite avec environ 150 kilogrammes de sel gemme et 30 kilogrammes de solution de chlorure de zinc.

Si le résidu qui reste dans la cuve à décoction n'est pas complètement épuisé, ce qui est souvent le cas, on procède encore à un deuxième épuisement; mais alors on ne remplit la cuve qu'au quart d'eau et on continue comme précédemment.

C. — *Couleur de zinc.*

Premier extrait. — La couleur de zinc provenant de six cuves est jetée dans la cuve à décoction et agitée avec de l'eau froide. Alors on laisse reposer 12 heures, après avoir déposé à la surface quelques poignées de sel marin pour activer la clarification. Au bout de ce temps, on filtre au-dessus de la barque inférieure. La liqueur filtrée est précipitée par 10 kilogrammes de perchlorure de fer, 150 kilogrammes de sel gemme et 30 kilogrammes de la solution de chlorure de zinc, et on filtre de nouveau. Le résidu sur filtre est remis dans la cuve à décoction.

Deuxième extrait. — La cuve est remplie au quart d'eau et on procède comme plus haut; mais on ne précipite que par 40 kilogrammes de sel et 6 kilogrammes de chlorure de zinc. — Cependant, régulièrement, on n'effectue pas ce deuxième épuisement de la couleur de zinc et on procède de telle façon que, lorsque la couleur de décoction provenant de la couleur brute arrive dans la cuve à décoctionner, on ait précisément terminé le premier épuisement de la couleur de zinc. De cette façon, il est avantageux de travailler le résidu de la couleur de zinc avec la couleur de décoction.

Préparation des couleurs pures.

A la suite du traitement des couleurs brutes, nous avons sur filtre trois sortes de carmin pur : couleur pure, couleur de zinc et couleur de décoction. Après chaque filtration, la matière colorante est rassemblée sur le filtre et on la fait égoutter dans un sac de laine; les dernières eaux salées s'écoulent. Les matières colorantes bien égouttées sont alors mélangées dans un tonneau et, pour faciliter ce mélange, on ajoute de l'eau de façon non seulement à dissoudre le sel, mais encore à voir la matière colorante commencer à se dissoudre aussi; on reconnaît que ce résultat est atteint quand un morceau de papier à filtrer, humecté de la solution, se teint légèrement en bleu. Après quelques heures de repos, on filtre, on place la matière colorante dans des sacs de coton et on presse.

Les gâteaux provenant de la presse sont découpés; on étale les morceaux sur des plaques de zinc et on dessèche dans une étuve chauffée à environ 60°.

Au lieu de mélanger comme il vient d'être dit les trois sortes de couleurs, on peut aussi les travailler séparément. Alors la *couleur pure* est la plus riche et la plus belle;

la *couleur de décoction* est la plus faible. L'identité de ces matières colorantes n'est, du reste, pas démontrée. La *couleur pure* donne des solutions bleues; la *couleur de zinc* et la *couleur de décoction* donnent des solutions d'un bleu gris.

Le rendement pour chaque cuve est de 5 à 6 kilogrammes de matière colorante. La couleur, broyée au moulin, constitue une poudre bronzée. Dans le tableau suivant, on a réuni les nombres indiqués plus haut.

SORTE DE COULEUR.	HUILE.	H Cl.	$Na Ar O^2$	CHARRÉE	$Fe^2 Cl^6$.	SEL gemme.	$Zn Cl^2$.	POUDRE de zinc.	SEL de cuisine.	RENDEMENT.
Couleur brute	30	1,050	19.8	500	1,050	540	75	36	»	»
	30	1,050	19.8	500	1,050	540	75	36	»	»
Couleur pure. Extrait I.	»	»	»	»	18	»	30	»	200	»
Couleur pure. Extrait II.	»	»	»	»	18	»	30	»	200	»
Couleur pure. Extrait III.	»	»	»	»	9	»	30	»	200	»
Couleur de décoction. Extr. I.	»	15	»	»	38	»	30	»	150	»
Couleur de zinc. Extrait I...	»	»	»	»	40	»	30	»	150	»
Matières colorantes obtenues.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	36
TOTAUX......	60	2,115	39.6	1000	2,193	1,080	300	72	900	36

Les matières premières doivent répondre aux conditions suivantes :

Diméthylaniline.......	La meilleure qualité (Elle ne doit pas s'échauffer avec CH^3COCl).
Acide chlorhydrique......	$d = 20°$ Baumé.
Nitrite de soude.........	A 90 pour 100 $Na Az O^2$.
Charrée................	Fraîche.
Perchlorure de fer........	Densité 1,16 à 1,17 = 20 à 21 pour 100 Fe^2Cl^6.
Chlorure de zinc..........	Densité 1,50 à 1,55 = 44 à 49 pour 100 $Zn Cl^2$.
Sel gemme.............	Brut.
Sel marin..............	Très pur.

Procédé au sulfure de zinc.

Si, dans de l'acide sulfurique de 40° à 50° Baumé, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, il se dépose du soufre et l'acide sulfurique passe à l'état d'acide sulfureux :

$$SO^4H^2 + H^2S = SO^2 + S + H^2O.$$

En présence de l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux se réduit à son tour et perd son soufre :

$$SO^2 + 2\ H^2S = 2\ H^2O + 3\ S.$$

Si l'on opère cette production de soufre en présence de sulfate de nitrosodiméthylaniline, celle-ci se transforme en une base sulfurée incolore qui, par oxydation, donne une matière colorante bleue.

Pour la nitrosation, il faut les appareils suivants : trois chaudières en fonte de 400 litres, émaillées, munies d'un agitateur, et d'une double enveloppe pour circulation d'eau froide; il faut en outre trois chaudières à sulfuration, chacune de 1500 litres, avec double enveloppe, dégagement pour l'hydrogène sulfuré, manomètre et couvercle muni d'un trou d'homme (l'agitateur et le couvercle doivent être plombés); une barque à clarification surmontée d'un châssis à filtre et, au-dessous, une barque à oxydation; finalement, un système de cuves à purification consistant en une barque à dissolution et une barque à précipitation surmontée d'un cadre à filtres.

Comme matières premières, il faut : diméthylaniline, sel de cuisine, perchorure de fer, chlorure de zinc, répondant aux mêmes qualités que dans le procédé précédent,

acide sulfurique à 25° Baumé et acide à 60° Baumé; on obtient le premier par mélange de 23 kilogrammes d'acide 66 avec 50 kilogrammes d'eau, et le second par mélange de 150 kilogrammes d'acide 66 avec 22 kilogrammes d'eau. Le sulfure de zinc doit être pur, sec et finement pulvérisé.

La *préparation de la matière colorante brute* comporte : 1° la nitrosation; 2° la sulfuration; 3° la clarification; 4° l'oxydation.

1° *Nitrosation.* — Dans chaque chaudière à nitroso, on agite 10 kilogrammes de diméthylaniline avec 75 kilogrammes d'acide sulfurique 25° Baumé; on refroidit le mélange à 6° ou 8° avec de la glace et on fait couler en agitant continuellement une solution de 6 kil. 25 de nitrite de soude dans 30 kilogrammes d'eau. La température ne doit pas dépasser 12°. La nitrosation terminée, on mélange avec 175 kilogrammes d'acide sulfurique 60° Baumé, en maintenant la température à 12°. Le contenu de la chaudière est alors chassé par pression d'air dans la cuve à sulfuration.

2° *Pour sulfurer*, on ajoute le plus rapidement possible 100 kilogrammes de sulfure de zinc en maintenant la température de 20° à 25°. Quand tout le sulfure de zinc est introduit, on ferme la chaudière et on laisse digérer à 35°-40°, jusqu'à ce que la réaction soit terminée, ce qu'on reconnaît à la décoloration de la solution qui est successivement vert clair, bleue, bleu foncé et rouge.

3° *Clarification.* — Le contenu des trois chaudières à sulfuration est chassé dans la barque à clarifier contenant environ 3,000 litres d'eau; on mélange intimement, puis on laisse reposer 12 heures. Alors on sépare le soufre par filtration; on le fait bouillir encore avec environ 5 kilogrammes d'acide sulfurique et 1000 litres d'eau, on laisse reposer et on filtre.

4° *Oxydation.* — Les liqueurs filtrées réunies sont oxydées comme plus haut, avec 5 ballons de perchlorure de fer; on précipite la matière colorante et on filtre.

Finalement, pour purifier la matière colorante, on dissout une fois et on achève comme il a déjà été décrit.

Le bleu obtenu par cette méthode a un grand pouvoir colorant et est sensiblement plus solide que le mélange obtenu dans la première méthode de préparation.

ÉTAT NATUREL ET ORIGINE DU PÉTROLE

D'APRÈS UNE CONFÉRENCE DU D[r] KRÆMER

DEVANT L'ASSOCIATION POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES DE BERLIN.

Plusieurs auteurs, parmi lesquels nous citerons tout particulièrement O. Noeldecke, E. Koefer et L. Strippelmann, se sont occupés de l'histoire et des origines des huiles minérales. Il résulte de leurs écrits que ces huiles sont très communément répandues à la surface du globe, qu'elles sont connues, exploitées et utilisées depuis, et même dès avant, les temps historiques.

Les Egyptiens se servaient des naphtes pour l'embaumement de leurs morts. Hérodote décrit les méthodes employées pour l'extraction des huiles minérales de l'île de Zante. D'après Plutarque, les palais d'Alexandre le Grand étaient éclairés la nuit avec des huiles de naphte brut. Pline mentionne également l'usage que faisaient ses contemporains des huiles minérales provenant des sources d'Agrigente pour l'éclairage de leurs demeures. Depuis des milliers d'années, l'on connaît les « feux saints » de Bakou, alimentés par les gaz de pétrole et les sources de naphte de Rangoon, en Birmanie.

Les fouilles exécutées dans les districts de Pensylvanie et de l'Ohio ont mis au jour des débris des temps préhistoriques qui témoignent de l'exploitation, dans les temps reculés, de ces terres à pétrole en apparence inépuisables.

En effet, aucune partie du globe n'est dépourvue de ce précieux combustible. — En

Europe, nous le rencontrons en France, en Espagne, en Italie, en Russie, en Autriche, en Allemagne, en un mot presque partout, en nappes plus ou moins puissantes. Tout récemment, on a découvert encore en Pologne, dans le gouvernement de Kielce, d'importantes sources de pétrole, et, s'il faut en croire une nouvelle publiée par les journaux, et non encore officiellement confirmée, la ville de Reichardthausen, au pied de la forêt Noire, posséderait aussi des sources d'huile minérale.

La plus ancienne exploitation de pétrole en Allemagne est sans doute celle du lac de Tegernsee. Sur la rive occidentale du lac existe encore une ancienne chapelle, autrefois sous l'invocation de saint Quirin, au milieu de laquelle sort un filet d'huile minérale que les religieux recueillaient dès l'an 1436 et qu'ils répandaient dans les populations d'alentour comme remède contre toutes sortes de maux, sous le nom d'huile de Quirinus. Il existe aussi des documents historiques, remontant au XVe siècle, sur l'exploitation des sources de Pechelbronn, en Alsace. Les sources de Wieze, près de Celle, n'ont été utilisées que depuis l'an 1670.

Nature chimique du pétrole.

L'huile minérale, soit qu'elle s'écoule librement à la surface de la terre, soit qu'on l'extraye des profondeurs par des moyens mécaniques divers, varie entre des limites très étendues dans son aspect, dans ses propriétés physiques et sa composition chimique. Ce n'est pas seulement entre les pétroles venus de centres éloignés l'un de l'autre que l'on observe des différences marquées ; souvent, deux puits très voisins, presque de même profondeur, fournissent des produits bien dissemblables. A Oelheim, deux puits atteignant à peu de chose près la même profondeur et distants à peine de 20 mètres l'un de l'autre, fournissent l'un de l'huile de densité 0.880, l'autre de l'huile de densité 0.905.

Ce qui différencie au premier abord les pétroles et donne l'idée de la variété de leur composition, c'est leur couleur et leur odeur.

La couleur passe par toutes les nuances du jaune brunâtre avec dichroïsme vert intense, jusqu'au noir du goudron de houille.

L'odeur peut être franchement éthérée ou bien absolument nauséabonde et repoussante.

En général, les huiles les plus légères sont aussi les moins colorées et les moins puantes, tandis que les huiles lourdes sont opaques, presque noires et d'une odeur désagréable.

Le poids spécifique varie entre 0.780 et 0.970. Cette dernière valeur a été trouvée par Engler pour l'huile minérale de Terra di Lavoro (1).

Quelquefois, l'huile minérale offre l'aspect d'un charbon de terre, tels les bitumes de Bentheim que l'on peut considérer comme des huiles minérales entièrement résinifiées, ou bien se rencontre sous la forme d'asphaltes résultant de l'action simultanée du soufre et du carbonate de calcium sur les hydrocarbures primitifs. Enfin, l'*ozokérite*, ou cire minérale, résulte de la cristallisation des paraffines autrefois dissoutes dans ces huiles.

Chimiquement ce sont des hydrocarbures qui forment la grande masse des huiles minérales, accompagnés de petites quantités de composés oxygénés ou soufrés; les substances azotées ne s'y rencontrent qu'exceptionnellement et en très faible quantité, comme dans les pétroles de Siary (Feodorowicz).

D'après un tableau dressé par Gintl (2), la proportion de l'oxygène dans les pétroles ou les produits de leur fractionnement peut dépasser 6 pour 100.

Dans une portion d'un pétrole russe bouillant entre 220-230°, Markorvnikow (3) a trouvé 5.25 pour 100 d'oxygène.

---

(1) *Dingler's polyt. Journal*, t. 250, p. 216.
(2) *Karmarsch. Herm. Woerterbuch*, t. 6, p. 617.
(3) *Berichte*, t. 16, p. 1878.

Cet oxygène se rencontre dans les pétroles sous la forme de combinaisons acides ou phénoliques. Hell et Medinger ont étudié les premières (1), mais ils n'ont pu arriver à la connaissance exacte de leur constitution. C'est Markorvnikow qui a réussi à caractériser les phénols dans les huiles minérales (2).

Les hydrocarbures qui composent la partie de beaucoup la plus importante des pétroles ont fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de Pelouze et Cahours (3) et ceux de Schorlemmer (4).

D'après ces auteurs, les fractions du pétrole américain qui bouillent jusqu'aux environs de 150° sont formées d'hydrocarbures saturés ; on a pu isoler et caractériser toute une série de ces carbures, depuis l'hydrure d'amyle jusqu'à l'hydrure de décyle. Plus tard, Schorlemmer (5) fit voir que ces fractions considérées comme hydrocarbures nouveaux purs sont en réalité des mélanges d'hydrocarbures primaires et secondaires. Morgan (6) a même conclu d'une étude de l'heptane extrait du pétrole à l'existence d'une troisième série de paraffines. On comprend qu'il soit impossible par distillation fractionnée de séparer des composés aussi voisins dont la délicate isomérie ne peut être mise au jour que par l'étude de dérivés difficiles à préparer.

A côté de ces trois séries de carbures, répondant tous à la formule générale C^nH^{2n+2}, on rencontre dans le pétrole des hydrocarbures non saturés du type C^nH^{2n} dont la constitution est encore à l'étude.

D'après Le Bel qui a isolé des naphtes de Pechelbronn deux amylènes et deux hexylènes, ces composés appartiendraient à la série des oléfines (7). Beilstein, Kurbatow (8) et d'autres auteurs pensent que ce sont des hexahydrures de carbures aromatiques, tandis que Markorvnikow (9) les range, sous le nom de naphtènes, dans une série encore inconnue de carbures se distinguant des oléfines, dont ils ont d'ailleurs le rapport général C^nH^{2n}, parce qu'ils ne fixent pas de brome par addition.

A côté de ces carbures gras, on rencontre, dans un très grand nombre d'huiles minérales, des combinaisons appartenant à la série aromatique.

Eisenstuck a décrit, sous le nom de trinitropétrole, une combinaison, obtenue en faisant agir l'acide nitrique sur de l'huile minérale brute, qui est, selon toute apparence, un dérivé nitré du xylène ou du cumène. Plusieurs auteurs ont signalé la présence de carbures benziniques dans les huiles de Russie et de Galicie. On a même réussi à isoler des huiles russes connues sous le nom de « Kérosine » l'isoxylène, le pseudocumène, le durol, le diéthyltoluène, etc.

En général, les hydrocarbures aromatiques ne forment qu'un faible pour cent du pétrole. Pawlewski (10) a trouvé à peu près 4.9 pour 100 de benzine et de paraxylène dans la fraction légère (benzine de pétrole) d'une huile de Galicie. Engler admet environ 0.2 pour 100 de cumène et de mésitylène dans le pétrole américain.

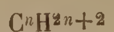
Disons enfin que les résidus de pétrole laissent déposer des carbures encore mal connus, les pétrocènes ou carbopétrocènes qui paraissent appartenir à une série C^nH^n ; récemment Divers et Nakama (11) en ont isolé un composé bouillant vers 280-285°, et dont l'analyse répond à une formule $(C^4H^3)^n$.

Les fractions qui bouillent aux températures les plus élevées et qui forment les paraffines, les huiles à graisser, les vaselines, etc., ont été très peu étudiées. On sait seule-

(1) *Berichte*, t. 7, p. 1216, et t. 10, p. 451.
(2) *Ann. Chemie pharm.*, t. 124, p. 289, t. 127, p. 190, et t. 129, p. 189.
(3) *Ann. Chemie pharm.*, t. 127, p. 311.
(4) *Ibid.*, t. 144, p. 263.
(5) *Ibid.*, t. 144, p. 263.
(6) *Ibid.*, t. 177, p. 312.
(7) *Comptes rendus*, t. 75, p. 267.
(8) *Berichte*, t. 13, p. 1818.
(9) *Loc. cit.*
(10) *Berichte*, t. 18, p. 1915.
(11) *Moniteur scientifique*, 1885, p. 1133.

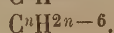
ment que les carbures solides et cristallins que l'on en extrait offrent les mêmes propriétés que les paraffines des goudrons de houille ou de schistes, et que les fractions liquides, comme les huiles de paraffine analogues des goudrons de houille, se métamorphosent partiellement sous l'action d'une forte chaleur, c'est-à-dire par leur passage à travers des tubes au rouge, en carbures aromatiques. (Letny, Liebermann, Burg, Wichelhaus.)

Toutes ces recherches permettent donc de considérer ce mélange, en apparence indéchiffrable, qui constitue le pétrole, comme formé principalement de carbures appartenant aux trois séries (1) :



$$C^nH^{2n+2}$$

$$C^nH^{2n}$$



$$C^nH^{2n-6}.$$

Les pétroles légers, bouillant au-dessous de 150° (essence ou éther de pétrole, ligroïne), sont constitués en majeure partie par les hydrocarbures saturés, tandis que l'huile de pétrole pour l'éclairage (solaroïl, naphtène, etc.), qui bout entre 150 et 300°, se composerait principalement d'hydrocarbures de la seconde série mélangés de carbures aromatiques en petite quantité.

L'auteur a fait, de concert avec MM. Sarnow, Boettcher et Roemcke, une étude comparée des pétroles allemands et de quelques types de pétroles étrangers.

Remarquons d'abord, qu'en raison de l'instabilité de certains composants du pétrole, il est important lorsque l'on veut comparer entre elles des huiles minérales de différentes origines, de les distiller soi-même et toujours de la même manière.

On ne peut se servir des produits fournis par les fabricants qui opèrent tantôt à feu nu, tantôt au bain de sable, sous pression réduite ou à la pression atmosphérique, avec ou sans courant de vapeur d'eau, etc. Suivant le procédé employé, on obtient des produits distillés différents, contenant des composés de dédoublement, en général avec perte d'eau ou de radicaux gazeux, du pétrole initial.

Il y a plus : les résultats sont influencés par le mode de transport du pétrole qui peut arriver au laboratoire sous un état très différent de celui où il se présente au lieu d'extraction, soit qu'il ait perdu une partie de ses constituants gazeux, soit qu'il ait déposé des paraffines qui y étaient dissoutes, soit même que, sous l'influence de l'air, il se soit partiellement résinifié. On ne peut donc attacher à ces résultats qu'une valeur relative.

Le premier traitement que l'on ait fait subir aux pétroles expérimentés a consisté à en distiller chaque fois 10 litres dans un alambic ordinaire en cuivre. On a recueilli à part les fractions passant avant 150°, de 150 à 250°, de 250 à 300°.

A cette dernière température on a passé le résidu dans une petite cornue métallique et l'on a distillé, sous pression réduite à 60 millimètres, en poussant lentement la température jusqu'à ce qu'il ne restât plus dans l'appareil qu'un liquide noir, se prenant par le refroidissement en une poix dure, à cassure brillante et encore soluble dans la benzine.

On obtient ainsi, pour 100 parties d'huile brute :

Provenance.	Poids spéc.	Jusqu'à 150°.	150-250°.	250-300°.	Après 300°.	Résidu et perte.
Tegernsee....	0.812	20.04	26.12	14.02	35.91	3.07
Alsace.......	0.888	1.30	16.37	17.07	47.88	16.28
Oelheim......	0.885	0.74	11.05	9.75	73.91	3.92
Pensylvanie...	0.814	14.34	25.35	13.75	40.99	5.57
Galicie.......	0.842	14.21	16.93	12.30	47.58	8.95
Valachie.....	0.857	14.32	22.59	13.86	39.51	9.72
Bakou.......	0.880	0.63	21.73	15.55	57.97	4.10
Kuban.......	0.930	2.30	10.60	13.20	64.40	9.50

(1) Cette conclusion nous semble trop étroite, et nous croyons les carbures des séries C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, etc. au moins aussi abondants dans les pétroles que les carbures aromatiques.

Au début de la distillation et jusque vers 250°, toutes ces huiles distillent régulièrement. Au delà de cette température les huiles lourdes commencent à perdre de l'eau et même quelquefois (Oelheim) de l'hydrogène sulfuré.

L'eau condensée offre toujours une réaction acide. Si l'on pousse davantage la température, sous la pression ordinaire, le produit se décompose partiellement, et cela d'autant plus que l'huile expérimentée est plus dense.

C'est à cause de cette décomposition que nous avons distillé les dernières portions sous pression réduite.

Les huiles légères comme celles Tegernsee et de Pensylnanie contenaient des quantités notables de gaz dissous, brûlant avec une flamme pâle peu éclairante. De 1000 centilitres d'huile de Tegernsee bouillie pendant longtemps au réfrigérant ascendant, nous avons pu extraire 5 litres de gaz. Ce gaz n'est pas absorbable par le brome, en sorte que nous admettons, d'accord avec nos prédécesseurs, qu'il est composé d'hydrocarbures de la série du méthane.

La quantité de gaz dissout croît avec la quantité d'huile qui distille avant 150°; et celle-ci dépend d'ailleurs du poids spécifique.

Le tableau suivant montre les différences remarquables entre le poids spécifique des fractions bouillant aux mêmes températures :

Origine de l'huile.	POIDS SPÉCIFIQUE DES FRACTIONS BOUILLANT : Jusqu'à 150°.	250°.	300°.	Au-dessus de 300°.
Tegernsee	0.726	0.782	0.825	0.856
Alsace	0.720	0.778	0.824	0.903
Oelheim	0.750	0.805	0.852	0.910
Pensylvanie	0.725	0.811	0.820	0.850
Bakou	0.762	0.810	0.825	0.903

On peut conclure de ces nombres que ce n'est pas seulement parce que les composés les plus volatils ont disparu en partie par l'évaporation que le point d'ébullition de certains pétroles est plus élevé, mais aussi parce que les carbures aromatiques plus riches en carbone y remplacent les paraffines légères plus riches en hydrogène.

Cette différence s'accuse encore plus nettement par l'examen des portions qui distillent au-dessus de 300°, d'abord par leur teneur variable en paraffines solides. L'huile de Tegernsee en laisse déposer jusqu'à 4 pour 100, l'huile d'Alsace 0.5 pour 100, l'huile d'Oelheim n'en fournit point. Il faut remarquer que ces résultats n'ont qu'une valeur relative, car la proportion de paraffine séparée ne dépend pas seulement de la quantité absolue de cette substance qui se trouve en dissolution, mais aussi de la visquosité relative de l'huile qui s'oppose plus ou moins à la séparation de produits solides.

Les huiles riches en paraffine à poids spécifique faible offrent une faible visquosité ; elles sont plus coulantes et constituent, à cause de cela, de mauvais lubréfiants. Au contraire les produits pauvres en paraffines, mais de poids spécifique élevé, sont d'excellentes huiles à graisser : on y trouve, en effet, des hydrocarbures bouillant à plus de 300°, de densité 0.910 et même plus, propres à lubréfier les organes les plus fatigants des machines mieux que les huiles végétales ou les graisses d'origine animale constituées par des éthers glycériques.

Le résidu de la distillation, qui n'a pas passé à une température bien supérieure au point d'ébullition du mercure et sous pression extrêmement réduite, offre l'aspect d'une résine dure, brillante, qui brûle sur la lame de platine sans résidu appréciable. Sa densité croît généralement avec celle de l'huile minérale dont il est extrait, sauf l'exception, constatée par plusieurs expériences, de l'huile de Pechelbronn.

A la décomposition pyrogénée, dans un tube chauffé au rouge, ce résidu fournit un gou-

dron qui contient le *pétrocène*, composé que Graebe et Walter (1) regardent comme identique avec le picène du goudron de houille étudié par Burg (2).

Le dosage du soufre a été effectué suivant la méthode indiquée par Victor Meyer pour le dosage de cet élément dans les benzines. On a trouvé ainsi :

Dans l'huile brute de	Tegernsée.	Alsace.	Peine.
	—	—	—
Soufre pour 100.......	0.000	0.138-0.134	0.085-0.077

Cette minime quantité de soufre influence très sensiblement la couleur et l'odeur des fractions d'huile à brûler extraites de ces pétroles. C'est à la présence de cet élément qu'il faut attribuer le peu de faveur avec lequel les huiles d'Oelheim ont été accueillies à leurs débuts.

Il est très difficile d'éliminer ce soufre qui est, sans aucun doute, contenu dans les pétroles sous la forme de composés analogues au thiophène.

Dans un pétrole russe, Markownikow a trouvé 0.064 pour 100 de soufre.

Dans les asphaltes (pétroles résinifiés) de la mer Morte, Delachanal en a trouvé jusqu'à 3.02 pour 100.

L'oxygène se rencontre principalement à l'état de composés solubles dans la soude; c'est la fraction III qui en contient le plus.

Il est bon d'observer qu'il ne suffit pas pour extraire ces composés de battre les huiles à froid avec une lessive caustique. Il faut une digestion prolongée à chaud avec agitation fréquente et avec une lessive de soude très étendue.

Pour nous rendre compte de la quantité de ces composés contenus dans l'huile brute et dans les fractions II et III, nous avons traité de la sorte ces divers produits avec de la soude demi-normale et déterminé, par neutralisation avec l'acide titré, la quantité d'acide extraite des huiles. Nous avons dû distiller au préalable les deux huiles lourdes (Alsace et Oelheim), car autrement l'huile ne se sépare pas de la liqueur alcaline.

Le tableau suivant indique la quantité d'acide trouvé dans 1,000 centimètres cubes d'huile en centimètres cubes d'acide normal :

Huile de :	Brute.	Fraction II.	Fraction III.
—	—	—	—
Tegernsee..............	5.20	2.55	7.27
Alsace.................	14.20	5.12	12.13
Oelheim................	22.04	13.51	23.47

Les solutions alcalines obtenues présentent une propriété assez curieuse : lorsque après évaporation on les traite par un acide minéral, elles fournissent un précipité écumeux ayant presque la consistance d'un caoutchouc et qui, par une ébullition prolongée avec de l'eau, redevient liquide en dégageant une quantité appréciable d'acide carbonique. En le reprenant à nouveau par la soude et en le soumettant à un courant de vapeur, on trouve à la surface de l'eau condensée une couche huileuse, à odeur de paraffine qui, à côté d'un peu de phénols contient des hydrocarbures saturés qui ne fixent pas de brome. L'acide reprécipité par un acide de la liqueur alcaline claire est un liquide épais bouillant vers 300° à odeur d'acide gras et dont les sels alcalins fournissent, avec les sels de la plupart des métaux lourds et des métaux alcalins terreux, des précipités caséeux.

Cet acide est analogue ou identique à ceux que Hell et Medinger, puis Markownikow, ont décrits. La difficulté qu'offre leur extraction par la soude, leur dédoublement en acide carbonique et hydrocarbure lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau ou qu'on les

(1) *Berichte*, t. 14, p. 175.
(2) *Comptes rendus*, t. 97, p. 491.

déplace par un acide minéral de leurs sels solubles, enfin l'aspect de leurs sels, rapprocheraient ces composés des acides loctoniques dont les propriétés sont analogues. Mais le fait que l'hydrocarbure qui en provient n'absorbe pas le brome et appartient par conséquent à une série d'hydrocarbures saturés ne permet pas de douter que ces acides sont des acides gras ordinaires et non, comme le pensent les auteurs que nous venons de citer, des acides contenant deux atomes d'hydrogène de moins.

Les huiles minérales ne paraissent pas contenir d'autres composés oxygénés que les acides ou les phénols ci-dessus : du moins avons-nous cherché vainement, à l'aide des réactifs classiques, à y caractériser des aldehydes, des acétones, etc.

Nous n'y avons pas davantage rencontré les oxyterpènes (cincol, oxyquinoterpène, cholestérine, etc.) à la présence desquels pouvait donner créance l'action du gaz chlorhydrique sur ces huiles. On sait que ces corps se dédoublent sous l'action de la chaleur et du gaz chlorhydrique en eau et en terpènes. Or, nous avons remarqué la formation d'eau en faisant agir le gaz chlorhydrique sur certaines fractions des huiles minérales.

Mais nous croyons devoir attribuer ce résultat à un simple phénomène physique : l'eau entraînée par le gaz chlorhydrique ne serait autre chose que de l'eau de pénétration difficile à entraîner, car en reprenant plusieurs fois la même huile après lavage, nous avons toujours vu de l'eau s'en séparer en même temps que l'huile brunissait (1).

En ce qui concerne les rapports des deux éléments carbone et hydrogène, l'analyse élémentaire est impuissante à différencier les fractions bouillant aux mêmes températures provenant de pétroles différents.

Nous avons brûlé les fractions bouillant entre 150 et 240° après les avoir traitées à plusieurs reprises par le sodium.

Comme moyenne de deux combustions, nous avons trouvé pour

	L'huile de Tegernsée.	d'Alsace.	d'Oelheim.
Carbone	85.37	85.15	85.69
Hydrogène	13.64	13.96	13.58

Le déficit assez notable, près de 1 pour 100, accusé par ces analyses tient uniquement à la présence de l'eau que nous n'avons pu éloigner qu'en faisant bouillir l'huile sur du sodium.

Nous avons obtenu alors, pour l'huile de Tegernsee :

Carbone	85.56
Hydrogène	14.06
	99.62

Cette analyse montre que si, en dehors de l'eau, le sodium a pu fixer encore une petite quantité d'acides non éliminés par le premier traitement au sodium, il ne peut rester dans le produit qu'une quantité très faible de composés oxygénés. Dans tous les cas nous sommes loin des teneurs importantes en oxygène indiquées par les analyses de Gintl.

La composition centésimale ne pouvant fournir aucune donnée précise sur la nature des hydrocarbures du pétrole, les auteurs ont expérimenté l'action de l'acide sulfurique sur les fractions II et III des huiles distillées.

Le tableau suivant indique le volume occupé après battage par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique agité avec 4 litres d'huile préalablement débarrassée d'acides par un traitement à la soude.

La même huile a été traitée ainsi à quatre reprises :

(1) Il eût été facile de contrôler cette manière de voir en employant un autre gaz, comme l'acide carbonique par exemple, ou un simple courant d'air sec.

Fraction n° II de l'huile de :	Tegernsee.	Alsace.	Oelheim.
	—	—	—
Poids spécifique avant l'opération............	0.782	0.781	0.813
— après le 1[er] battage..........	0.780	0.780	0.812
1[er] battage. 100 c. c. SO^4H^2 ont donné......	102 c. c.	109 c. c.	125 c. c.
2[e] — —	102 —	104 —	109 —
3[e] — —	106 —	104 —	106 —
4[e] — —	104 —	104 —	105 —
Fraction n° III des mêmes huiles :			
Poids spécifique avant l'opération...........	0.825	0.825	0.852
— après le 4[e] battage..........	0.823	0.823	0.852
1[er] battage. 100 c. c. SO^4H^2 ont donné.......	112 c. c.	152 c. c.	152 c. c.
2[e] — —	112 —	118 —	136 —
3[e] — —	108 —	112 —	123
4[e] — —	108 —	109 —	115 —

On voit que les huiles lourdes (Solaroel), qui distillent entre 250 et 300°, cèdent plus de produits à l'acide sulfurique que les huiles de pétrole commerciales qui bouillent de 150 à 240°.

Il en est de même, à point d'ébullition égal, des fractions provenant d'huiles brutes plus denses.

La détermination du carbone et de l'hydrogène dans les huiles traitées par l'acide sulfurique ne donne aucune indication sur la modification apportée par ce traitement. On a trouvé :

Pour l'huile de : (Fraction bouillant entre 150-240°.)	Tegernsée.	Oelheim.
	—	—
Carbone.....................	85.78	86.26
Hydrogène...................	14.04	13.74

Nos expériences n'ont pu nous apprendre si l'acide sulfurique extrait simplement du pétrole des carbures aisément susceptibles de sulfoconjugaison ou bien si l'acide s'attaque aussi partiellement aux hydrocarbures gras qui forment la masse principale du produit. La formation constante de gaz sulfureux et le noircissement de la masse, même après plusieurs battages, feraient pencher en faveur de cette seconde hypothèse. L'affaiblissement graduel de la réaction tend au contraire à la faire écarter. Cet affaiblissement est extrêmement marqué avec les fractions du pétrole composées surtout d'hydrocarbures gras, bouillant avant 150°. Après un seul traitement, en général, ces huiles deviennent quasi indifférentes à l'acide sulfurique. Le contraire a lieu avec les fractions qui bouillent à température élevée, au-dessus de 300°. C'est ainsi que la fraction de l'huile d'Oelheim, bouillant au-dessus de 300°, a été agitée 17 fois avec 1/40[e] de son volume d'acide sulfurique — et de la benzine pour obtenir une meilleure séparation des couches — sans que la réaction ait paru notablement affaiblie.

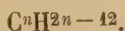
En étendant avec de l'eau l'acide sulfurique décanté, les acides sulfoniques formés se séparent entraînant des hydrocarbures non attaqués, physiquement dissous, qui ne diffèrent de l'huile initiale que par la proportion un peu plus grande d'éléments solubles dans l'acide sulfurique.

Les acides sulfoniques ont été ramenés, suivant les méthodes connues aux hydrocarbures d'où ils dérivaient, que l'on a trouvés bouillant entre 200 et 300°. Par fractionnement méthodique, on en a isolé une portion bouillant vers 240°, d'où s'est séparé un composé cristallisé offrant le point de fusion et les propriétés de la naphtaline.

La proportion de cet hydrocarbure dans le pétrole brut est extrêmement faible à en juger par la petite quantité, environ 1 pour 100, que nous avons pu en isoler des hydrocarbures régénérés. Ceux-ci d'ailleurs appartiennent à la série aromatique; ils se nitrent et leurs dérivés nitrés se transforment en bases par la réduction. Leur poids spécifique est très élevé; nous avons trouvé pour une fraction bouillant entre 250 et 265° $d = 0.982$; pour une fraction bouillant vers 300° $d = 1.016$. Ce poids spécifique élevé démontre

que ces composés ne sont pas de simples dérivés de la benzine comme ceux que Markownikow entre autres a isolés des fractions légères du pétrole et dont la densité ne dépasse guère 0.880.

L'analyse d'un sel de baryte bien cristallisé obtenu en sulfoconjuguant la fraction bouillant vers 240°, démontre également que l'hydrocarbure ne peut être qu'un mélange d'homologues de la benzine ou de la naphtaline, peut-être de la diméthylnaphtaline; leur composition moyenne répondrait à l'expression :



$$C^nH^{2n-12}.$$

Les propriétés de ces hydrocarbures : odeur, point d'ébullition, propriétés chimiques, confirment cette manière de voir.

Quelles conséquences pouvons-nous tirer de la présence des hydrocarbures aromatiques dans les pétroles? comment ces composés s'y sont-ils formés?

Nous savons que les hydrocarbures gras, les paraffines solides ou liquides, sous l'action de températures élevées, se transforment en composés aromatiques. Ne pouvons-nous dès lors admettre que les hydrocarbures aromatiques du pétrole ont pris naissance, soit au moment de la formation du pétrole, soit à une époque postérieure, dans des conditions analogues à celles qui se produisent dans nos appareils à fabriquer le gaz avec les paraffines du goudron de houille ou les résidus de pétrole? La calcination de ces matières engendre aussi des composés intermédiaires comme les hydrocarbures de la série de l'éthylène C^nH^{2n}.

Ces composés n'existent qu'en très minime quantité dans les pétroles, comme le prouve leur faible réaction avec le brome. Par contre, on rencontre dans les pétroles des hydrocarbures intermédiaires entre ceux de la série de l'éthylène et les carbures aromatiques, des terpènes, ou plutôt leurs polymères, les polyterpènes auxquels paraît due la consistance des fractions bouillant aux températures les plus élevées. Les terpènes originaires ont pu se transformer en polymères sous l'action de la chaleur et de la pression, absolument comme le terpène ordinaire se métamorphose par ces mêmes agents en métaterpène, composé à consistance huileuse, de densité 0.918.

Nous voyons, parmi les composants du pétrole, figurer des carbures aromatiques, la naphtaline, le phénol, la paraffine.

Tous ces produits se rencontrent aussi dans les goudrons de houille.

N'est-il pas légitime de conclure de ces faits à une analogie de ces différents produits? Au premier abord, il semble difficile de reconnaître entre cette masse noire, qui résulte de la distillation du charbon de terre et l'huile de pétrole, un lien de parenté étroit; mais si l'on sépare d'abord le carbone existant dans le goudron à l'état de charbon (jusqu'à 30 pour 100 de la masse), puis les corps résultant d'une action secondaire du soufre, il reste des huiles à la vérité beaucoup plus riches en carbures aromatiques qui en forment la masse principale, mais que l'on peut cependant, avec quelque raison, rapprocher des pétroles. Ces huiles de goudron contiennent des paraffines semblables à celles des pétroles : ainsi, en traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique des fractions d'huile de goudron bouillant entre 150 et 250°, il demeure comme résidu une paraffine dont le poids spécifique n'est que de 0.777, c'est-à-dire comparable, un peu inférieur même, à celui des paraffines du pétrole. Le goudron de lignite contient sensiblement plus de ces paraffines que le goudron de houille ordinaire.

Or, nous savons que c'est particulièrement aux conditions où s'opère la calcination de la houille, à la température à laquelle sont soumis les produits de la distillation, que sont dues les différences observées dans les proportions relatives des carbures aromatiques et des paraffines qui se retrouvent dans le goudron. Plus la distillation s'effectue à basse température, et plus le goudron est riche en paraffines. C'est ainsi que le goudron des fours ordinaires à coke a un poids spécifique de 1.10-1.15, celui des fours du système Siemens calciné à plus basse température, un poids spécifique de 1.05-1.07.

ORIGINE DU PÉTROLE.

Il a été émis tant de théories sur ce sujet, qui a donné lieu à des spéculations variées la plupart très nébuleuses, qu'il serait impossible de les citer toutes, même en les résumant beaucoup.

Rappelons seulement l'ancienne opinion de Bunsen, Rose et Dumas, d'après laquelle le pétrole se trouverait contenu tout formé dans les cristaux de sel gemme d'où il est déplacé par les eaux d'infiltration. Cette opinion était basée sur le fait que certains sels naturels dégagent des gaz inflammables et que dans la plupart des cas, comme à Oelheim par exemple, on n'extrait l'huile minérale que mélangée à une énorme quantité d'eau salée.

Parmi les théories modernes, il n'en est que deux qui méritent d'être examinées.

D'après la première, défendue surtout par Mendelejeff et Byasson, ce seraient les carbures métalliques naturels qui auraient donné naissance au pétrole. Ces carbures, notamment ceux de fer, constitueraient une fraction importante du noyau en fusion du globe; réduits par la vapeur d'eau (le sulfure de carbone et l'acide carbonique), ils engendrent les hydrocarbures qui constituent les pétroles. A l'appui de cette manière de voir, on peut citer l'expérience de Cloez (1) qui a obtenu, en traitant les carbures de zinc et de fer par un acide minéral, des hydrocarbures liquides analogues à ceux du pétrole.

D'après la seconde théorie, le pétrole résulte de la décomposition des substances organisées, de la destruction des faunes qui ont végété à certaines époques géologiques.

Reichenbach (2) en chauffant doucement de la houille au sein d'un courant de vapeur d'eau a réussi à en extraire une huile qui y préexistait en très faible quantité (1/3.200 pour 100) et qui se rapproche des huiles minérales; il a regardé ce produit comme une térébenthine de pins préhistoriques et il admet que cette térébenthine peut avoir été chassée par une lente distillation de la houille où elle existait pour se condenser, formant des amas d'huile minérale, dans les parties plus froides de l'écorce terrestre.

Credner rapporte que, dans certaines mines anglaises, on voit l'huile minérale suinter à travers les couches du charbon de terre.

D'après Hoefer ce sont les tourbes de terrain permien, formées par des débris végétaux et animaux qui furent la matière première du pétrole et dont la décomposition a été due à l'activité volcanique des époques géologiques postérieures. Cette opinion a rallié la plupart des savants qui se sont occupés de la question, notamment Strippelmann.

Mentionnons encore une théorie, plus ingénieuse que vraiment convaincante, due à Piedbœuf (3). D'après cet auteur, le pétrole résulterait de la décomposition des animaux marins, poissons ou reptiles d'eau qui peuplaient les anciennes mers du globe. Celles-ci se desséchant peu à peu, leur salure augmentant continuellement, les animaux ont cessé d'y vivre; ensevelis dans des couches de sel plus tard recouvertes de terres d'apport, ces débris organiques ont subi une lente décomposition aboutissant à l'analyse de leur substance en ses termes les plus simples : ammoniaque, eau, hydrocarbures.

L'auteur, lui, est convaincu de l'analogie des pétroles avec les produits de la distillation sèche des fossiles végétaux. Il admet que la matière première du pétrole est la même que celle de nos goudrons industriels et que c'est sous l'action des mêmes agents, la chaleur et la pression, que s'opère la décomposition des débris fossiles.

Mais si nos goudrons et les huiles de pétrole sont engendrés des mêmes principes et par les mêmes forces, il n'en existe pas moins des différences capitales entre les méthodes employées par la nature et celle que nous mettons en œuvre dans nos fabriques de paraf-

(1) *Comptes rendus*, 1878.
(2) *Neues Jahrbuch der Physik und Chemie*, 1883, p. 19.
(3) *Petroleum Central-Europas-Düsseldorf.*

fines et nos usines à gaz. Cela résulte d'une manière évidente de la différence de composition des deux produits. C'est ainsi que les produits oxygénés, notamment les phénols, qui forment une fraction si notable des goudrons, n'existent dans les pétroles qu'en très faibles quantités; les combinaisons azotées, les amines n'ont pu y être caractérisées avec certitude.

Une autre circonstance, encore plus essentielle, documente les dissemblances des procédés : outre les produits volatils, la distillation de la houille nous fournit un résidu solide, le coke. Jusqu'ici on n'a jamais rencontré le charbon à proximité des terres à pétrole; on ne saurait du moins regarder comme produit résiduel d'une distillation les argiles carbonifères que la sonde rencontre souvent dans le forage des puits à pétrole.

La décomposition des fossiles s'est donc opérée dans des conditions différentes de celle où nous nous plaçons aujourd'hui. On sait, par l'étude de phénomènes pyrogénés analogues, jusqu'à quel point peuvent différer les produits de distillation sèche d'une même substance organique, suivant les conditions où s'opère la décomposition (1).

En ce qui touche l'absence totale (ou presque complète) de produits oxygénés et azotés parmi les composants des huiles minérales, on peut admettre qu'elle est due à la nature même des matières premières qui les ont engendrées; mais sans recourir à cette hypothèse, ne savons-nous pas que les molécules organiques les plus complexes se décomposent, dans certaines conditions, en hypocarbure, acide carbonique et eau — et ammoniaque si elles sont azotées. Ainsi se passent les choses lorsque la chaleur agit sur une matière organique en présence d'un composé alcalin et d'eau. C'est sur ce fait qu'est fondée la méthode de dosage de l'ammoniaque imaginée par Will et Varrentrapp. Il ne paraîtra pas trop aventuré d'admettre que ces conditions ont dû se rencontrer, dans le cours des périodes géologiques, et que c'est par leur concours que les hydrocarbures du pétrole se sont formés, sans que les matières organiques initiales aient laissé de résidu carboné fixe, pas plus que la cellulose n'en laisse dans le tube de Will et Varrentrapp.

Nous pouvons aussi, de quelques faits bien connus, tirer des indications d'une grande probabilité sur la température à laquelle a dû s'effectuer la formation des pétroles. Lorsque la distillation s'opère à température relativement basse, la houille fournit des goudrons légers, riches en hydrocarbures gras, et qui, bien que contenant une proportion de carbures aromatiques bien plus considérable que les huiles minérales les plus riches en ces carbures, en sont cependant bien moins chargées que les goudrons obtenus à températures élevées. D'après cela nous admettons que la température à laquelle ont été décomposées les matières organiques qui ont produit les pétroles était inférieure aux plus basses températures auxquelles nous soumettons la houille dans nos fours à coke.

N'avons-nous pas dans les différences de composition des pétroles des écarts aussi considérables que ceux que nous constatons entre la composition d'un goudron obtenu à haute température et celle du goudron provenant de la même matière première distillée à plus basse température? Et ne pouvons-nous accepter que la différence de composition des produits que nous formons dans nos cornues et des huiles minérales tient à la seule question de température?

La nature a pu disposer de périodes de temps énormes pour détruire aux températures limitées de décomposition des substances que nous soumettons, dans nos cornues, aux réactions pyrogénées les plus brutales.

Ceci nous a conduit à nous demander à quelle époque géologique ont appartenu les organismes qui ont fourni les huiles minérales?

La réponse à cette question est rendue singulièrement difficile par ce fait que l'on a rencontré des pétroles dans presque toutes les couches de l'écorce terrestre.

---

(1) Voir notamment à ce sujet les expériences de Maumené sur la décomposition sèche de divers sels d'acides organiques.

C'est ainsi qu'à Wietze et à Steinfoerde nous les trouvons déjà dans les alluvions de l'Aller; à Haengsen, le sable diluvien est imprégné de pétroles; à Bakou, en Galicie et en Roumanie, c'est dans les terrains tertiaires qu'ils se rencontrent. On l'a trouvé en d'autres endroits dans le calcaire supérieur, dans le calcaire inférieur, dans le terrain jurassique, dans le carbonifère; au Canada et en Pensylvanie, dans le dévonien; enfin dans le golfe du Saint-Laurent on l'a rencontré dans la couche silurienne.

Les gisements les plus riches de l'Amérique du Nord se trouvent dans le dévonien et datent par conséquent de l'époque précarbonique. Comme ces gisements fournissent les huiles les plus pures, les moins résinifiées, nous pouvons admettre qu'elles s'y trouvent encore à leur état et dans leurs lieux de condensation primitifs. C'est donc à l'époque du dévonien, à la fin de la période silurienne, que nous pouvons faire remonter la formation des huiles minérales.

Ce sont les organismes de ces époques, pendant lesquelles la vie végétale offrait un développement qu'elle n'a jamais plus atteint, qui ont fourni la matière première des gisements de houille et des réserves de pétrole auxquels nous puisons aujourd'hui. Reportons-nous par la pensée à ces époques lointaines : une température torride règne partout; l'air est chargé de vapeur d'eau et d'acide carbonique; de fréquents orages engendrent des vapeurs ammoniacales et nitreuses et les eaux sont saturées de phosphates calcaires. Sous l'influence de ces éléments nutriciers, les plantes se développent avec une rapidité et une puissance dont la vie végétale d'aujourd'hui ne nous donne qu'une idée bien imparfaite. Les mers et les marécages se peuplent de milliards et de milliards de mollusques, de crustacés, de poissons; c'est l'âge des trilobites et des amblyptères que nous ne retrouvons plus dans les mers sans doute trop froides de l'époque suivante, l'âge du premier lézard, le gigantesque archégosaure. Les terrains qui émergent comme des îles du milieu de ces eaux chaudes se couvrent de végétations luxuriantes. Les énormes calamites, les sigillaires au tronc élancé, les gigantesques lépidodendrons, les cycadées, les walchias, ancêtres des palmiers et des conifères, les fougères arborescentes, une foule d'autres arbres disparus ou qu'on ne retrouve plus que sous les tropiques, croissent partout en bois touffus, habités par quelques reptiles démesurés. Les bouleversements séculaires, les commotions volcaniques ont recouvert sous des dépôts de sédiment argileux ou calcaire des forêts puissantes, des lits de tourbes épais, et sur cette flore enfouie séparée par une couche de terre nouvelle s'est développée une autre végétation géante aussi belle, aussi luxuriante et plus variée que la première. Cette succession de périodes tranquilles où apparaît et se modifie la vie, coupées par des convulsions de l'écorce terrestre qui en interrompent le cours a formé ces réserves de substance organique que nous retrouvons aujourd'hui sous forme d'huiles minérales ou de charbons. Au commencement les cataclysmes étaient plus fréquents ; les granits, les porphyres se faisaient jour à travers les crevasses béantes du monde encore pâteux; sous l'influence de la chaleur dégagée par les roches fondues, se communiquant à travers les couches de sédiment, les débris végétaux ont subi une lente distillation dont les produits volatils se sont condensés dans les parties les plus froides du terrain. C'est ainsi qne nous ne retrouvons que peu de restes de ces premières flores alors que l'époque carbonifère nous a laissé ces gisements de houille dont la puissance étonne l'imagination. C'est qu'à cette époque plus rapprochée de nous, les bouleversements étaient devenus moins fréquents et les couches successives sont restées parfois dans leur ordre, nous permettant de suivre l'histoire de notre planète comme à travers les feuillets d'un livre.

L'absence presque complète de restes organiques des périodes silurienne et dévonienne, où la vie végétale s'était développée avec une telle intensité, prouve que les débris de cette époque ont subi l'action d'autres forces que celles qui ont transformé les végétations des âges suivants en couche de houille. Il est inadmissible, en effet, que les gisements peu puissants de graphite et d'anthracite qui nous restent représentent toutes les flores enfouies durant ces périodes.

A l'époque où s'est formé le système de montagnes que nous connaissons aujourd'hui,

la croûte terrestre était devenue assez résistante pour ne pas s'effondrer dans son ensemble sous l'effort du retrait causé par le refroidissement graduel de la planète. Mais cette écorce rompue sur des étendues immenses, sur des méridiens entiers, livrait passage à des roches fondues, foyers de chaleur énormes.

Les couches successives de débris organiques et de sédiments minéraux, dont nous avons vu le mécanisme de formation, ont été recouvertes par ces fontes minérales : les débris organiques se sont consumés en certaines places laissant entre deux lits de substances inorganiques quasi vitrifiées formant comme les parois d'une cornue des espaces vides qui ont pu servir plus tard de réservoirs de condensation; en d'autres endroits, les parois se sont fissurées et la roche fondue, injectant par de nombreuses failles la masse des débris organiques, en a provoqué la distillation régulière sous des pressions de vapeur d'eau souvent formidables et en présence de terres alcalines. Telles sont précisément les conditions où, nous l'avons dit, peuvent prendre naissance des hydrocarbures comme ceux qui composent les huiles minérales.

Les huiles engendrées par la décomposition pyrogénée des détritus organiques enfermés entre des couches imperméables se sont condensées dans les cavités plus froides, emplies de sables ou de graviers, et c'est là qu'elles se sont conservées plus ou moins intactes, suivant qu'elles ont été soustraites ou non à la réaction ultérieure de la chaleur ou de l'air. Ces produits de distillation témoignent par leur abondance de la majestueuse végétation des périodes dévonienne et silurienne, comme la puissance des gisements houillers documente l'intensité de vie des flores et des faunes de l'époque carbonifère.

La genèse du pétrole n'a pas eu lieu simultanément sur tous les points de la terre. Nous savons que les contours du globe actuel se sont formés successivement et dans un long espace de temps, tantôt lentement, tantôt à la suite de convulsions violentes. C'est ainsi que le Harz, les chaînes de la forêt Noire et des Vosges, en un mot toutes les montagnes de l'Europe centrale ont été formées durant la période carbonifère et jusqu'à la fin de l'époque crétacée. Leur formation a donc précédé de beaucoup celle des Alpes et du Jura qui ne datent que de la période tertiaire. Le phénomène a été très différent aussi d'allures et d'intensité, en sorte que, suivant les régions, la température et la pression, agents de la transformation des détritus végétaux en produits volatils, ont été plus ou moins vifs. Les conditions ayant varié, rien de surprenant à ce que les pétroles de différentes origines offrent de notables différences de composition.

Dans bien des cas, les huiles minérales ne sont pas restées accumulées dans les réservoirs où elles s'étaient primitivement condensées. Les failles, les déchirures que nous voyons dans les chaînes de montagnes, les sources chaudes qui sourdent avec le pétrole dans les localités où l'huile minérale n'est pas magasinée dans les terrains devonien ou silurien, nombre d'autres observations encore nous apprennent l'importance des catastrophes qui ont bouleversé l'écorce du globe postérieurement à la formation des pétroles. Souvent, les huiles minérales se sont répandues dans de nouveaux espaces moins bien abrités, où elles ont subi l'action de la chaleur, de l'air; elles ont pu être volatilisées et portées à des températures telles que leur molécule s'est condensée pour former des carbures aromatiques; elles ont rencontré des réactifs comme le soufre ou certains sulfures qui les ont résinifiées.

D'après les faits connus, l'abondance des gisements de pétrole semble dépendre de l'importance du système montagneux dont ils font partie.

Dans le Caucase, système formé de trois chaînes parallèles couvrant une étendue de 600 kilomètres de longueur sur 100 à 120 de largeur, existent, dans la partie de terrain qui s'étend vers la mer Caspienne, de formidables approvisionnements de pétrole. Les sources les plus riches des terrains à pétrole de l'Amérique du Nord sont minables auprès de celles qu'on a découvertes dans la presqu'île de Bakou.

Le puits nº 18 de la maison Nobel frères a fourni, durant les premiers mois, une moyenne de 1,250,000 hectolitres par 24 heures. Le puits nº 19, foré cette année, paraît avoir un débit à peu près double : d'après les calculs les plus probables, il fournirait environ huit fois autant de pétrole que le forage Armstrong nº 2, célèbre dans le monde

entier, qui, pendant quelque temps, a débité en moyenne 260,000 hectolitres par 24 heures; ce puits, foré pendant l'été de 1884 dans le district de Butler Country (Pensylvanie), est, de notoriété générale, le plus riche de tous ceux qu'on ait obtenus jusqu'ici en Amérique.

La production annuelle d'huile pour l'éclairage, à Bakou, est estimée en ce moment à 1 million et demi de barils, ce qui implique l'extraction d'environ 15,000 barils de pétrole brut par jour.

D'après les journaux russes, une société marseillaise aurait trouvé des terres à pétrole très riches sur l'autre versant du Caucase, du côté de la mer d'Azof.

Les sources de pétrole de la Galicie qui se trouvent aux pieds de la chaîne des Karpathes (32,000 kilomètres carrés) sont certainement bien moins abondantes que celles du district de Bakou; mais depuis que ces exploitations sont entrées dans une voie plus rationnelle et ont attiré à elles des capitaux plus importants, on reconnaît de jour en jour l'importance des réserves de pétrole enfouies dans ces contrées. C'est ainsi qu'un puits, foré en juillet 1885 près de Polany, n'a cessé de fournir, durant ce temps, de 100 à 120 barils par jour.

Le rendement des sources de pétrole que l'on trouve en Allemagne est infiniment petit comparé à celui des contrées dont nous venons de parler. La production d'Oelheim, durant ces cinq dernières années, n'atteint pas la quantité de pétrole rejetée en une seule journée par l'un des puits monstres de Bakou. Cela n'a rien qui doive étonner si l'on réfléchit que le système montagneux d'où dépendent les terres d'Oelheim n'a pas plus de 296 kilomètres carrés, déduction faite des petites ramifications qui s'y rattachent. Il en est de même des terrains à pétrole de l'Alsace situés aux pieds de la chaîne peu considérable des Vosges.

La production totale d'huile minérale en Allemagne n'a pas dépassé 7,500 tonnes en 1885.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Action des huiles sur les métaux.

Par J.-J. Redwood.

(*Journal of Chem. Soc.*, 1886, p. 90. — *Chemische Industrie.*)

L'auteur a fait une étude spéciale de l'action des huiles sur les métaux afin de connaître, d'une part, quelles huiles conviennent le mieux pour le graissage des organes des machines, pour protéger les métaux contre les influences atmosphériques et, d'autre part, pour connaître de quels métaux il convient de se servir pour en construire des récipients destinés à contenir telles ou telles huiles.

Il n'a été publié que de courtes notices à ce sujet :

C.-W. Volney (1) a étudié l'action des huiles d'olive, de semence de coton et de lard, sur le laiton. Il a reconnu que c'est l'huile d'olive qui attaque le plus cet alliage, tandis que l'huile de lard l'attaque le moins.

M. H.Watson (2) a observé que les huiles minérales exercent une action bien plus faible sur les métaux, que les huiles grasses d'origine végétale ou animale.

Ph. Macadam (3) a remarqué que les huiles minérales de différentes origines attaquent plus ou moins les métaux sans que l'on puisse attribuer à des impuretés ces différences d'action.

---

(1) *The analyt.*, t. 8, p. 68.
(2) *Chemical News*, t. 36, p. 200.
(3) *Journal of. Chem. Soc.*, t. III, p. 355.

Eugler (1) prétend qu'en l'absence d'oxygène, d'air atmosphérique, les huiles minérales n'attaquent pas les métaux.

On admet, en général, que les hydrocarbures du pétrole n'exercent aucune action sur les métaux et que, si les huiles minérales agissent sur eux, c'est par les impuretés qu'elles contiennent et que la purification n'a pas complètement éliminées.

Pour ses expériences sur diverses huiles, l'auteur s'est servi des métaux usuels, façonnés en petits barreaux; après les avoir lavés à l'éther et séchés, il les a introduits dans des tubes à essais, bouchés de liège, contenant 15 centimètres cubes d'huile. Il a laissé les choses en l'état pendant 12 mois, à une température moyenne de 12 degrés pendant l'été, de 3 à 4 degrés pendant l'hiver. L'huile de suif est restée figée durant cinq mois. Après une année de contact, on a repris les fragments de métal, on les a lavés à l'éther, séchés, frictionnés avec du coton cardé et pesés.

Dans certains cas, l'huile a corrodé le métal sans cependant le dissoudre; c'est à l'état de précipité que l'on retrouve le métal attaqué. Dans d'autres cas, on n'a constaté aucune perte de poids, et cependant des traces de métal sont entrées en dissolution.

Enfin, pour le fer dans une expérience, et pour le zinc dans cinq, on a constaté une augmentation de poids. Ce fait est dû, pour le fer, à une déchirure du barreau métallique, d'où l'on n'a pu complètement enlever l'oxyde formé; le zinc s'est couvert, dans la plupart des essais, d'un enduit blanc qu'il n'a pas été possible de séparer.

Voici, en résumé, ce qu'ont appris ces essais :

Huiles minérales. — Ces huiles n'attaquent pas le zinc et le cuivre; elles attaquent très peu le laiton et le plus profondément le plomb.

Huile d'olive. — Attaque le moins l'étain, le plus le cuivre.

Huile de navette. — Elle n'attaque ni l'étain ni le laiton; elle corrode le moins le fer, le plus le cuivre.

Huile de suif. — Attaque le moins l'étain, le plus le cuivre.

Huile de lard. — Attaque le moins le zinc, le plus le cuivre.

Huile de semences de coton. — Attaque le moins le plomb, le plus l'étain.

Huile de spermaceti. — Agit le moins sur le laiton, le plus sur le zinc.

Huile de baleine.—N'attaque point du tout l'étain; agit très peu sur le laiton, le plus sur le plomb.

Huile de phoque. — Attaque le moins le laiton, le plus le cuivre.

En retournant la question, on peut résumer les résultats comme suit :

Fer. — Attaqué le plus fortement par l'huile de suif, le moins par l'huile de phoque.

Laiton. — Attaqué le plus par l'huile d'olive, le moins par l'huile de phoque, pas du tout par l'huile de navette.

Etain. — N'est pas attaqué par l'huile de navette, très peu par l'huile d'olive, le plus par l'huile de semences de coton.

Plomb. — Est attaqué le moins par l'huile d'olive, le plus par les huiles de baleine et de lard.

Zinc. — Paraît n'être pas attaqué par les lubréfiants d'origine minérale (hydrocarbures). Parmi les huiles grasses, c'est l'huile de lard qui paraît agir le moins, l'huile de baleine le plus.

Cuivre. — N'est pas attaqué par les huiles minérales; est corrodé le moins par l'huile de baleine, le plus par l'huile de suif (2).

---

(1) *Chemical News.*

(2) Il resterait à étudier la façon dont se comportent les métaux et leurs alliages sous l'action simultanée du corps lubréfiant, de l'air et de l'eau; les résultats auraient un grand intérêt pratique.

Séparation du sucre des mélasses à l'aide de la chaux et de la magnésie.

Par Ludwig Harperath, à Ostende.

Brevet allemand n° 34172 (*Chemische Industrie*, 1886, p. 85).

La mélasse étendue d'eau, de manière à fournir un jus à 8 pour 100 de sucre environ, est traitée par un mélange de

Chaux	32.7 parties.
Magnésie	11.7 —

ou par une quantité équivalente de dolomite calcinée.

Pour produire un mélange homogène des terres alcalines, on les malaxe à l'état d'hydrates avec un peu d'eau, de manière à pouvoir en façonner des briquettes que l'on calcine. Le produit est ensuite finement broyé et directement ajouté à la solution sucrée. Celle-ci ne s'échauffe que fort peu, et il est inutile de la chauffer pour provoquer la séparation du saccharate calcaire magnésien. Celui-ci offre, en effet, la propriété curieuse de se former à froid et à chaud, mais non pas entre 30 et 50° ; aux températures comprises entre ces deux limites, la séparation du sucre est incomplète.

Le saccharate magnésien calcaire est composé de :

Sucre	1 molécule.
Magnésie	1 —
Chaux	2 molécules.

Il est légèrement coloré en jaune (sans doute par les pigments de la mélasse) et se montre plus stable, plus compact et par conséquent plus aisément filtrable que le saccharate tricalcique. Lorsque le sucre a été complètement séparé, le précipité peut rester indéfiniment en contact avec la liqueur sans se détruire ; dans le cas contraire, lorsqu'il y a excès de jus sucré, le saccharate se dissocie peu à peu.

La purification et la décomposition du saccharate magnésien calcaire se font suivant les méthodes connues.

Les terres alcalines séparées à l'état de carbonate sont régénérées par la calcination.

Gisements d'argiles céritées.

A proximité de Hainstadt, non loin de Seeligenstadt (Odenwald), s'étend un puissant gisement d'argiles diluviennes, formé de nombreux lits d'aspects très différents. L'analyse de ces argiles, faite à la demande d'une fabrique de céramique qui depuis longtemps en faisait usage, y a révélé la présence d'une proportion très élevée d'oxyde de cérium. Cette terre atteint, notamment dans les deux couches supérieures, jusqu'à 13.5 pour 100. L'argile prise dans le lit le plus élevé fournit, à la cuisson à feu doux, des tuiles orangées ; à feu vif, des briques de nuance brun-cuir dont l'aspect est très différent de celui des pièces obtenues avec les argiles ordinaires, dont le principe colorant est l'oxyde de fer.

Le lit immédiatement inférieur est carbonifère et fournit, à la cuisson, des poteries colorées en jaune citron par l'oxyde Ce^3O^4 produit de réduction du sesquioxyde Ce^2O^3. La proportion de fer est tellement réduite, dans ces argiles, que son oxyde n'exerce, pour ainsi dire, aucune action sur la couleur des produits.

A côté du cérium, les argiles de Hainstadt contiennent de notables quantités d'oxyde de glucinium (maximum 6.5 pour 100) et d'oxyde de lanthane (2.6 pour 100) ; dans la couche inférieure, on a pu caractériser aussi le didyme et l'yttrium. Enfin, circonstance très remarquable, on y rencontre aussi, par places, du chlorydrate d'ammoniaque (sel ammoniac).

L'auteur de cette curieuse découverte, M. J. R. Strohecker, fait observer que les ar-

giles céritées de Hainstadt fourniraient une matière première excellente et pour ainsi dire inépuisable pour la fabrication industrielle de sels de cérium ou de didyme. C'est ainsi notamment que l'oxyde Ce^2O^3 rouge-orangé, l'oxyde Ce^3O^4 jaune-citron, peut-être aussi l'oxyde bleu de ciel Ce O et les sels de didyme rouges-rosés constitueraient d'excellentes couleurs minérales.

(*Journal für prakt Chemie.*)

Méthode d'analyse de l'asphalte.

Par S. BEIN.

(*Repert. analyt. Chem. — Chemische Industrie,* 1886, p. 152.)

L'échantillon moyen de l'asphalte à essayer est très finement pulvérisé. On en pèse de 0 gr. 8 à 1 gramme dans un très petit vase à précipité taré, et l'on porte le tout à l'étuve à 100° pendant quelques heures. On connaît ainsi l'humidité.

On reprend l'essai sec par 3 à 5 centimètres cubes d'essence de térébenthine récemment distillée, en agitant avec une tige de verre, et, après un instant de digestion, on verse le liquide sur un filtre taré, aussi petit que possible, communiquant avec une trompe d'aspiration. On recommence trois ou quatre fois cette opération, jusqu'à ce que l'essence de térébenthine ne dissolve plus rien et filtre absolument claire. On lave alors le verre avec de l'alcool et de l'éther, amassant tout le résidu insoluble sur le filtre taré, qu'on lave également, à plusieurs reprises, avec le menstrue choisi. On passe le filtre dans le verre à précipité, on sèche le tout à l'étuve à 100°, et l'on obtient ainsi le poids du résidu insoluble des matières minérales contenues dans l'asphalte.

Ce poids, soustrait de celui de l'essai sec, indique la teneur de l'asphalte en bitume et en soufre (traces).

Pour l'analyse du résidu minéral, on dispose de nouveau, avec précaution, le filtre sur l'entonnoir primitif et on lave le précipité avec de l'acide chlorydrique étendu et chaud jusqu'à ce que la liqueur filtrée n'offre plus la réaction de la chaux ; on lave alors à l'eau pure.

La liqueur sert à doser l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie ; dans le résidu, on recherche les composés insolubles dans l'acide chlorydrique, silice, polysilicates alcalinoterreux, etc.

Sur le dosage de l'acide phénique dans le phénol liquide.

Par H. BECKURTS.

(*Arch. Pharm.*, 1886, p. 580, d'après *Chemische Industrie.*)

L'essai de « l'*acidum carbolicum liquefactum* », d'après la pharmacopée germanique, doit être modifié, suivant les expériences de Schlickum (1), de la manière suivante :

« A 50 centimètres cubes de la solution obtenue en dissolvant 1 gramme d'acide carbolique liquide dans 1 litre d'eau, on ajoute 50 centimètres cubes de la solution titrée « de bromure et de bromate de potassium ; on acidule avec 5 centimètres cubes d'acide « sulfurique concentré. Après dix minutes de repos, on ajoute quelques cristaux « d'iodure de potassium et l'on titre l'iode déplacé au moyen de la liqueur 1/10 normale « d'hyposulfite de sodium. S'il faut, pour réduire l'iode, plus de 1 c. c. 1/2 de cette « liqueur 1/10 normale, l'acide carbolique essayé est trop faible. »

---

(1) *Pharm. Zeitung,* 1884, n° 46.

La solution titrée de bromure et de bromate dont on fait usage contient par litre :

	gr.
Bromure de potassium	5.939
Bromate de potassium	1.6666

L'auteur a soumis à un examen critique les diverses méthodes simplifiées proposées pour remplacer l'essai classique d'après la pharmacopée.

C'est ainsi que Hager agite l'acide carbolique liquide avec du chlorure de calcium sec ; la diminution de volume de l'huile indique la quantité d'eau qu'elle contenait. Cet essai est singulièrement incertain à cause de la difficulté de séparer le phénol déshydraté d'avec le chlorure de calcium à l'état demi-pâteux.

Schlickum agite l'acide carbolique avec son volume d'eau et déduit de l'augmentation de volume de l'huile la quantité d'eau absorbée pour arriver au point de saturation. Cette méthode conduit à des résultats très exacts, mais elle est délicate comme manipulation, car une erreur d'un centimètre cube à la lecture du volume correspond à une teneur de 8-10 pour 100 d'eau.

Vulpius a basé une autre méthode de dosage sur la façon dont se comporte le phénol aqueux avec le sulfure de carbone. Tandis que le phénol déshydraté se mélange en un liquide clair avec le sulfure de carbone, le phénol aqueux fournit une liqueur trouble, laiteuse qui ne se clarifie que lorsque l'on ajoute du phénol en excès. De la quantité d'acide carbolique qu'il faut employer pour obtenir un mélange limpide avec une quantité donnée de sulfure de carbone, l'auteur déduit le degré d'hydratation de cet acide. Enfin le même expérimentateur propose d'ajouter peu à peu de l'eau à l'acide carbolique essayé, d'agiter, et de noter la quantité d'eau que l'acide est susceptible de dissoudre. Cette quantité déduite de celle nécessaire pour saturer le phénol déshydraté donne l'eau contenue dans le phénol essayé. Théodor Salzer a étudié cette méthode et en a obtenu de bons résultats.

Ces divers essais, notamment ceux de Vulpius et de Vulpius-Salzer, peuvent conduire à des résultats exacts lorsque l'on a affaire à un phénol liquide, uniquement composé d'acide phénique aqueux. Mais on sait que l'acide carbolique liquide que vend la droguerie est le plus souvent composé de phénol mélangé à ses homologues liquides, l'orthocrésol, le métacrésol, etc. Si l'on a affaire à des mélanges très riches en crésols, on s'en apercevra aussitôt à la manière particulière dont ils se comporteront aux essais susindiqués ; mais si l'on essaye des phénols liquides ne contenant que de petites proportions d'homologues, on obtiendra des résultats erronés.

En résumé, les méthodes que nous venons d'indiquer conduisent à des résultats aussi certains que l'essai de la pharmacopée, lorsque l'on opère sur un acide carbolique liquide ; uniquement formé d'acide carbolique maintenu liquide par l'eau qu'il tient en dissolution ; mais ni les unes ni l'autre ne méritent créance lorsque l'acide carbolique liquide contient en proportion notable les homologues du phénol type. Bien plus, on ne sera averti au cours de l'essai même de la présence de ces homologues que si leur proportion est très considérable (25 à 30 pour 100).

En conséquence, avant de procéder à l'essai d'un phénol liquide par l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus, on agira sagement en s'assurant, par une distillation, de la nature du produit que l'on a entre les mains.

Détermination du phénol dans les phénols bruts.

Par H. Beckurts.

(*Arch. Pharm.*, 1886, d'après *Chemische Industrie.*)

La méthode décrite dans l'article précédent donne des résultats incertains lorsque l'on opère sur des phénols contenant des quantités notables de créols et d'homologues

supérieurs. C'est ainsi que l'on peut trouver à l'analyse jusqu'à 20 pour 0/0 de phénol de moins qu'il n'en existe en réalité dans une huile de phénol industrielle.

Dans la plupart des cas, il n'importe de connaître que le pour cent de phénol existant dans un produit, sans qu'il y ait à se préoccuper de la nature et de la composition de ce phénol. Le meilleur système de dosage dans ce cas consiste à mélanger le phénol à essayer avec son volume d'éther de pétrole, — celui-ci servant à obtenir une séparation plus nette et plus rapide des couches de liquide, — puis à agiter ce mélange avec de la soude à 10 pour 100, dans un cylindre gradué. Après quelque dix minutes, on lit le volume de l'huile qui surnage et l'on obtient ainsi, en retranchant le volume connu de l'éther de pétrole employé, la quantité de substances neutres, hydrocarbures et résines, contenus dans le phénol essayé.

On reprend, d'autre part, une partie aliquote de la liqueur sodique d'où l'on déplace le phénol dissous par l'acide chlorhydrique; pour faciliter l'ascension de l'huile et en laisser le moins possible en dissolution dans le liquide, on ajoute du sel marin de façon à en saturer la liqueur.

Le phénol ainsi recueilli et dont on lit le volume est saturé d'eau; il est impossible de lui en faire absorber la moindre quantité. Comme d'ailleurs le phénol $C^6H^5.OH$ anhydre absorbe environ 33 pour 100 d'eau, tandis que les crésols déshydratés n'en prennent que 15 pour cent, il résulte de là une incertitude qui cependant est compensée en partie parce qu'une certaine quantité de phénol demeure dissoute, même dans l'eau saturée de sel.

Détermination quantitative de l'acide phénique (carbolique) à l'état de tribromophénol.

Par H. Beckurts.

(*Arch. Pharm.*, 1886, d'après *Chemische Industrie.*)

Seubert a étudié et proposé une méthode de dosage du phénol, basée sur la formation du phénol tribromé (1), qui, d'après les essais de plusieurs chimistes, conduit toujours à des résultats trop forts. Ce fait est dû à la formation de bromure de phénol tribromé $C^6H^2Br^3.OBr.$, qui se précipite en même temps que le phénol tribromé; on peut l'attribuer aussi, en partie, à l'évaporation du brome de la liqueur titrée, cause d'erreur qui agit dans le même sens que la précédente. Benedikt (2) a étudié la formation du bromure de phénol tribromé qu'il prépare en faisant réagir un excès d'eau de brome saturée sur une dissolution aqueuse de phénol. L'auteur a répété ces expériences et reconnu que la présence d'un acide minéral met obstacle à la formation du bromure de phénol tribromé sans pourtant l'empêcher complètement. On reconnaît facilement la présence de ce bromure dans un précipité de phénol tribromé par l'action qu'exerce ce composé sur le papier à l'iodure de zinc qu'il bleuit instantanément, ce que ne fait pas le phénol tribromé pur. La méthode de dosage par le brome devient donc tout à fait inexacte lorsque l'on emploie pour le titrage de l'eau bromée ordinaire au lieu d'employer la dissolution chlorhydrique de brome suivant les indications de Seubert.

Le bromure de tribromophénol, traité par l'iodure de potassium, déplace l'iode en vertu de la réaction :

$$C^6H^2Br.OBr. + 2KI = C^6H^2Br^3.OK + KBr. + I^2.$$

Koppeschaar a basé sur cette réaction une méthode de dosage volumétrique du phénol extrêmement sensible et exacte. Après avoir traité la dissolution aqueuse de phénol fortement acidulée, par un excès de solution titrée de bromure et de bromate, il ajoute

---

(1) *Arch. Pharm.*, t. 18, p. 321.
(2) *Liebig's Annalen*, t. 199, p. 127.

de l'iodure de potassium et titre l'iode déplacé au moyen d'hyposulfite de sodium. Les liqueurs employées sont :

1° Solution de bromure et de bromate ;

	gr.	
Bromure de potassium........................	5.939	pour 1 litre.
Bromate de potassium........................	1.6666	

2° Solution d'hyposulfite au 1/10 normale;

3° Solution d'iodure de potassium à 125 grammes par litre.

Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit 25 à 30 centimètres cubes de la solution aqueuse du phénol à essayer (1 gramme dans un litre), puis 50 centimètres cubes de la liqueur bromhydrobromique et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On agite vivement. Après 10 minutes, on ajoute 10 centimètres cubes de liqueur iodurée et l'on titre l'iode déplacé à l'aide de la solution au 1/10 normale d'hyposulfite. 1 centimètre cube de cette dernière équivaut à 0 gr. 008 de brome, qui transformeraient en phénol tribromé 0 gr. 00156 d'acide phénique pur.

Cette méthode de dosage fournit d'excellents résultats et peut être considérée comme absolument précise toutes les fois que l'on a affaire à une dissolution d'acide phénique pur. Elle cesse de donner des résultats exacts lorsque le phénol essayé contient à côté du type $C^6H^5.OH$ des homologues, comme les crésols, les xylénols, etc. C'est-à-dire qu'elle ne peut être appliquée à l'essai des phénols bruts ou des phénols liquides de l'industrie, ces derniers n'étant pas de l'acide phénique hydraté et conservant par cela même l'état liquide, mais bien des mélanges généralement assez pauvres en acide phénique et constitués en majeure partie par ses homologues : $C^7H^7.OH, C^8H^9.OH$.

Sur l'analyse des extraits de tannin.

Par F. Simand et Berth. Weiss.

(*Gerber*, 1886, d'après *Chemiker Zeitung*.)

Les auteurs essayent les extraits tanniques à l'aide de la méthode suivante dont les résultats indiquent bien la valeur relative des substances analysées, corroborée par la pratique industrielle.

On prépare une dissolution aqueuse de l'extrait; une partie de la liqueur est évaporée à sec, tandis qu'une autre portion est traitée par de la poudre de chair qui fixe la substance tannante ; après filtration, on évapore également à siccité. La différence de poids entre les deux pesées, permet de calculer la teneur en matières tannantes.

Pour déterminer l'eau et les cendres, on pèse 2 à 3 grammes d'extrait dans une capsule de platine que l'on porte au bain-marie. Au moment de la solidification, on incline la capsule sur ses côtés pour épandre l'extrait sur les parois et activer la dessiccation. Après avoir pesé l'extrait sec, on calcine avec précaution.

Pour connaître la proportion des subtances insolubles dans l'eau chaude, on pèse une quantité d'extrait telle que l'on ait environ 10 à 12 grammes d'extrait sec dans un litre, soit environ 25 à 30 grammes d'un extrait liquide, 12 à 16 grammes d'extrait solide ; on étend à 1 litre d'eau bouillante et l'on filtre à chaud. Une partie connue de la liqueur 100 centimètres cubes par exemple, est évaporée à sec. On calcule, par différence avec le poids de l'extrait sec direct, la proportion des substances insolubles. Il est pratiquement impossible de doser directement ces substances insolubles parce que la filtration s'arrête presque complètement au bout de peu de temps et qu'alors même que l'on voudrait y consacrer les journées nécessaires, lorsque l'on cherche à laver la pâte restée sur filtre, une partie de la substance insoluble passe avec les eaux de lavage malgré toutes les précautions. Il convient donc de s'en tenir au mode de dosage indirect que nous indiquons et dont les résultats sont très suffisants.

Détermination des matières extractives non tannantes. — On met en digestion 1 gramme de poudre de peau très fine et bien préparée dans 250 centimètres cubes de la liqueur filtrée. On agite fréquemment, durant l'espace d'une heure, puis on filtre à travers une toile. On recommence deux fois la même opération ; puis encore une troisième fois avec 2 grammes de poudre de peau. Finalement, on filtre à travers papier, et l'on évapore 100 centimètres cubes au main-marie jusqu'à poids constant. En déduisant du résultat le poids des cendres, on connaît ainsi la quantité de matières organiques non tannantes contenues dans l'extrait analysé. La quantité des substances tannantes est donnée par la différence entre le poids de la partie soluble dans l'eau chaude et celui des substances tannantes.

Réactions permettant de caractériser la rosaniline et ses dérivés sulfoconjugués.

Par A. Liebmann et P. Studer.

(*Journ. of the Chemical Society*, 1886, p. 287, d'après *Chemische Industrie.*)

H. Schiff a, le premier, signalé une combinaison particulière qui se produit lorsque l'on traite une solution étendue de sulfate de rosaniline par l'acide sulfureux. La liqueur prend une teinte jaune et contient un composé que Schiff a nommé « acide rosaniline sulfureux » (1), qui offre la propriété de fournir avec une série d'aldéhydes (Schiff) et d'acétones (Schmidt) des colorations violettes ou bleutées.

Les auteurs ont reconnu que cette réaction fournit un moyen extrêmement sensible pour déceler de petites traces d'aldéhydes ou d'acétones ; — c'est ainsi que l'on a pu caractériser des composés de cette dernière fonction dans les urines des diabétiques. Réciproquement, on peut reconnaître par ce moyen les sels de rosaniline ou les rosanilines sulfoconjuguées.

Soit par exemple à caractériser la fucshine dans un échantillon de cudbear. On fera bouillir 1 gramme d'extrait colorant avec 100 centimètres cubes d'eau distillée et l'on saturera le liquide filtré de gaz sulfureux. La majeure partie de la couleur extraite de l'orseille se précipite, tandis que la fucshine reste dissoute à l'état d'acide rosaniline sulfureux. Que l'on ajoute maintenant de l'acétone, et l'on verra bientôt, dans le cas de la présence de fucshine ou d'un acide rosaniline sulfonique, se développer une coloration violette. Avec 1 pour 100 de fucshine, on obtient de la sorte une coloration encore très intense ; la réaction est encore très nette avec 1/4 pour 100.

Pour reconnaître si l'on a affaire à du sel de rosaniline ou à de la sulfo-fucshine, (fucshine S ou fucshine acide), on trempe dans la liqueur saturée de gaz sulfureux un échantillon de coton mordancé au tannin et à l'émétique. La fuchsine non-sulfoconjuguée seule se fixe dans ces conditions et apparaît lorsqu'on lave ensuite l'échantillon dans l'eau.

Lorsqu'il s'agit de reconnaître la fucshine dans un vin, on opère d'une manière analogue. On évapore 100 centimètres cubes de vin à 10 centimètres cubes environ que l'on sature de gaz sulfureux et d'où l'on précipite la matière colorante naturelle au moyen de l'acétate de plomb. La liqueur filtrée est traitée par l'acétone.

(1) La teinte jaune de la liqueur n'est pas due à l'acide rosaniline sulfureux, dont la solution est complètement incolore, mais bien à la flavaniline ou flavotoluidine qui accompagne toujours les rosanilines commerciales, et dont la nuance jaune n'est pas modifiée par l'acide sulfureux.

Synthèse d'une espèce de sucre, le FORMOSE, analogue aux glucoses.

Par O. Loew.

(*Pharmaceut. Zeitung*, 1886, p. 200. — *Chemische Industrie.*)

L'auteur a réussi à préparer un corps de la famille des sucres, en partant de l'aldéhyde formique. Pour préparer cet aldéhyde, l'auteur a fait passer à travers un tube rouge, garni de fil de cuivre superficiellement oxydé, un mélange de vapeurs d'alcool méthylique et d'air. Les vapeurs condensées à la sortie de l'appareil ont fourni un liquide contenant jusqu'à 15-20 pour 100 d'aldéhyde formique. Cet aldéhyde se polymérise presque aussitôt, engendrant la triformaldéhyde, que l'on isole en évaporant à basse température.

En faisant agir à froid l'hydrate de chaux sur l'aldéhyde, l'auteur a obtenu, à côté d'acide formique, le nouvel hydrate de carbone; lorsque l'odeur caractéristique de l'aldéhyde fut dissipée, il a précipité la chaux avec l'acide oxalique, concentré la liqueur filtrée à consistance sirupeuse et insolubilisé le formiate de calcium par addition d'alcool fort. La liqueur filtrée est concentrée à nouveau, le sirop repris par l'alcool et la dissolution alcoolique additionnée d'éther; le nouveau sucre se sépare sous le forme d'une masse pâteuse que l'on n'a pu, jusqu'ici, amener à cristallisation.

L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^6H^{12}O^6$. Le pouvoir réducteur du formose, à l'égard de la liqueur de Fehling, est moins grand que celui du glucose.

Desséché à 120-150°, le formose, à l'instar du glucose, qui se transforme en glucosane, perd son goût fortement sucré et fournit un produit amer.

Le formose est optiquement inactif, sa réaction est neutre, son odeur nulle, son goût franchement sucré. Comme les glucoses, il empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre de ses sels par les alcalis; si l'on chauffe la liqueur, il se précipite de l'oxydule cuivreux. Le formose agit comme réducteur aussi activement que le glucose, surtout en liqueur alcaline, quoique offrant un coefficient de réduction moindre.

La levure de bière ne fait pas fermenter le formose; par contre, la fermentation lactique se développe très bien dans ses solutions, et engendre de l'acide lactique et de l'acide succinique.

Un nouveau diamidodinaphtyle.

Par le Dr Julius.

Communication au Congrès des Sociétés savantes et des médecins à Berlin.

(*Chemiker Zeitung.*)

En réduisant l'α azonaphtaline, MM. R. Nietzki et O. Goll ont obtenu deux diamidodinaphtyles. L'auteur a cherché à préparer l'un de ces composés ou un isomère, en partant du β dinaphtol obtenu par Dianine (1), en oxydant le β-naphtol.

Le β dinaphtol, distillé sur de la poudre de zinc, fournit, comme l'ont montré Merz et Weith (2) de l'α-α dinaphtyle avec un rendement de 60 à 70 pour 100 de la théorie.

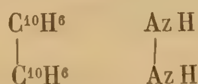
Lossen (3), en traitant de cet α-α-dinaphtyle par l'acide nitrique fumant, n'a obtenu qu'un dérivé tétranitré amorphe. L'auteur, en nitrant doucement l'α-α-dinaphtyle en dissolution dans l'acide cristallisable, a obtenu d'abord un dérivé mononitré fondant à 182°; si l'on chauffe la liqueur après addition de l'acide nitrique, on forme un dinitrodinaphtyle fondant vers 280°, en aiguilles jaune paille, soluble dans la benzine et ses

(1) *Journ. soc. russ. phys. chem. Ges.*, t. 6, p. 187.
(2) *D. chem. Ges. Ber.*, t. 14, p. 2345.
(3) *Ann. d. Chemie*, t. 144, p. 77.

homologues, ainsi que dans l'acide acétique cristallisable, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther et les autres dissolvants neutres.

Ce dérivé dinitré, en solution dans l'acide acétique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, se réduit sous l'action de la poudre de zinc en un diamidodinaphtyle dont le chlorydrate cristallise en aiguilles microscopiques incolores qui se teintent rapidement en vert au contact de l'air. La base libre n'a pu être isolée à l'état pur ; lorsqu'on la déplace de ses sels par un alcali fixe et qu'on la reprend par l'éther, elle se transforme rapidement, au contact de l'air, en un produit d'oxydation coloré en vert jaunâtre.

En ajoutant du chlorure ferrique à une dissolution aqueuse du chlorhydrate de diamidodinaphtyle, il se précipite des aiguilles à éclat bronzé, qui représentent le chlorhydrate d'un composé diimidé de la formule :



Par réduction, ce composé fournit de nouveau le diamidodinaphtyle :

L'auteur n'a pas réussi à transformer cette amine en diazodérivé ; lorsque l'on traite une dissolution de son chlorhydrate par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, on obtient instantanément un précipité du composé diimidé ci-dessus.

Cette réaction différencie le nouveau diamido-α-α-dinaphtyle des isomères déjà connus : la naphtidine qui, par oxydation, fournit l'α naphtoquinone et la dinaphtyline qui, traitée par les acides, engendre un composé du groupe des carbazols.

Procédé pour conserver la levure.

Brevet allemand n° 35752, inscrit le 18 novembre 1885.

Par H. Boehm, à Tornow, près Bottschow.

(*Chemische Industrie*, 1886, p. 258.

La levure est d'abord tamisée à travers une toile fine pour former une pâte bien homogène. Elle est ensuite séchée à une température de 28° Réaumur (35° centigrades) à l'air libre ou sous pression réduite, jusqu'à ne plus contenir que 10 à 12 pour 100 d'humidité. On y incorpore alors 7.5 pour 100 de sucre de raisin et 3 pour 100 de bicarbonate de soude. La levure sèche ainsi obtenue se conserve sans altération, d'une année à l'autre. Il ne faut pas la confondre avec le produit connu sous le nom de poudre de levure, produit peu actif et irrégulier.

La dessiccation à basse température et le degré d'humidité que nous avons indiqué sont deux conditions essentielles pour la préparation d'une bonne levure sèche. Si l'on dessèche moins, la levure tombe en bouillie lorsque l'on y ajoute le sucre et le bicarbonate.

Préparation d'une liqueur d'amidon ioduré inaltérable.

Par C. Reinhardt.

(*Zeitschrift. analytische Chemie*, t. 25, p. 37. — *Chemische Industrie*, p. 37.)

On agite fortement un mélange de :

Farine d'amidon	5 grammes.
Eau	50 centimètres cubes.
Lessive de potasse	25 —

La lessive alcaline est préparée avec :

Potasse à l'alcool	1 partie.
Eau	2 parties.

Lorsque l'on a obtenu, par une bonne agitation, une sorte d'empois bien homogène, on ajoute 500 centimètres cubes d'eau, 2 grammes d'iodure de potassium, et l'on chauffe doucement, sur une plaque d'amiante jusqu'à l'ébullition. La liqueur se clarifie complètement; après refroidissement, on l'étend à 1 litre et l'on filtre.

Cette liqueur se conserve très bien, même à la lumière, et garde sa sensibilité première pendant plusieurs années.

Brevet V n° 1002.

Inscrit le 15 mai 1886. — Exposé le 4 octobre 1886.

Procédé de traitement des débris de fer-blanc pour la régénération de l'étain.

Par Thomas Frederick VEASEY, à Londres (Finsburg Chambers).

Objet du brevet :

Procédé de traitement des débris étamés pauvres consistant à les plonger dans une liqueur capable de précipiter l'étain — comme, par exemple, une dissolution de crème de tartre et de sel d'étain — et à les soumettre à l'action d'un courant électrique.

Description :

Je dispose une série de bains que je relie avec une machine dynamo-électrique. Ces bains sont formés par une liqueur capable de déplacer l'étain, consistant en une dissolution d'un demi-kilogramme de bitartrate de potassium (crême de tartre) dans un gallon (4 litres) d'eau chaude; à cette dissolution refroidie, on ajoute 12 onces de chlorure d'étain.

Dans chaque bain, plongent une ou plusieurs plaques de fer, d'étain ou de tout autre métal, préparées de manière à ce que l'étain qui doit s'y déposer puisse ensuite en être facilement séparé ; à cet effet, on les enduit à la brosse d'une bouillie de graphite ou de toute autre substance conductrice. Ces plaques sont disposées horizontalement, à la partie supérieure du vase à électrolyse, lequel est construit en pierre, en brique, faïence, bois goudronné ou toute autre matière convenable.

Comme anode, j'emploie les débris ou résidus de fer-blanc d'où il s'agit de séparer l'étain; ces débris, convenablement divisés, de manière à ne pas occuper un volume exagéré, sont contenus dans une sorte de panier en treillage métallique.

Les choses étant ainsi préparées et la machine électrique mise en action, l'étain des débris de fer-blanc se dissout dans l'électrolyte et vient ensuite se déposer sur les plaques collectrices. Pendant l'opération, il est utile d'agiter de temps à autre les récipients métalliques contenant les débris en traitement, de façon à assurer l'attaque de toutes les parties et à maintenir toujours un passage régulier au courant électrique.

Lorsque le dépôt d'étain électrolytique est suffisamment épais, la plaque collectrice est retirée et remplacée par une plaque nouvelle; pour enlever l'étain déposé à sa surface, elle est passée dans un appareil où elle est brossée mécaniquement.

L'étain ainsi récupéré peut être vendu tel quel, en poudre ou bien fondu et coulé en forme de saumon; il est presque chimiquement pur.

Le résultat auquel je suis arrivé avait déjà fait l'objet de nombreuses recherches et de tentatives qui, toutes, sont restées incomplètes. On n'avait pas réussi, jusqu'ici, à récupérer entièrement l'étain des débris de fer-blanc ni surtout à l'obtenir du premier coup à l'état pur.

Brevet S n° 3377.

Inscrit le 6 juillet 1886. — Exposé le 4 octobre 1886.

Perfectionnements dans la décomposition électrolytique des chlorures, bromures ou iodures des métaux lourds et des métaux alcalins.

Par le Dr MAX SPRENGER, à Berlin.

Objet du brevet :

Électrolyse des chlorures, bromures ou iodures alcalins ou métalliques dissous dans l'eau ou fondus dans des vases clos et sous pression réduite, de façon à favoriser le départ de l'élément halogène mis en liberté à l'état de gaz ou de vapeur.

Description :

Lorsque l'on décompose par l'électrolyse, la combinaison d'un métal alcalin ou d'un métal lourd avec un élément halogène, chlore, brome ou iode, la difficulté la plus grande consiste dans l'élimination rapide de l'élément halogène mis en liberté, qui tend à se recombiner immédiatement avec le métal déplacé.

Nous écartons cette difficulté en pratiquant l'électrolyse dans le vide ou tout au moins sous une pression très réduite. Ce procédé s'applique aussi bien à l'électrolyse de solutions aqueuses, qu'à la décomposition des chlorures en fusion ignée.

L'emploi d'une pression réduite a le double avantage, d'une part, de favoriser l'élimination de l'élément halogène dégagé au pôle positif à l'état de gaz ou de vapeur; d'autre part, il rend l'électrolyse beaucoup plus rapide et, dans le cas où l'on opère sur une solution aqueuse, il en abaisse notablement le point d'ébullition.

Brevet G n° 3815.

Inscrit le 21 juillet 1886. — Exposé le 22 décembre 1886.

Procédé de préparation de l'aluminium et de ses alliages.

Par LUDWIG GRABAU, à Hannover.

Objets du brevet :

1° Préparation de l'aluminium et des alliages de l'aluminium par réduction des combinaisons fluorées de l'aluminium, simples ou mixtes, avec les métaux qu'on veut allier au moyen du sodium ou du potassium; l'opération se fait dans des vases hermétiquement clos, garnis d'un revêtement de charbon. On chauffe au rouge modéré de manière à ne pas fondre le mélange; en sorte que les vapeurs de sodium ou de potassium atteignent toutes les particules de fluorure d'aluminium et en déplacent ce métal;

2° Préparation d'alliages d'aluminium, par réduction des fluorures d'aluminium, dans des récipients clos façonnés avec le métal même que l'on veut unir à l'aluminium et par fusion ultérieure du produit obtenu avec le mélange réducteur.

Description :

La réduction du fluorure d'aluminium s'opère, comme il est dit ci-dessus, au rouge modéré, dans des vases clos qui empêchent toute déperdition de métal réducteur, sodium ou potassium. Les vapeurs de ces métaux déterminent dans la cornue une certaine pression qui favorise la pénétration intime de toutes les particules de la combinaison fluorée de l'aluminium. Celle-ci doit être choisie de façon à ne pas fondre au rouge naissant, mais à se trouver seulement ramollie. Lorsque l'on a en vue la préparation de l'aluminium pur, il faut empêcher la corrosion des parois métalliques de l'appareil à réduction. A cet effet, on le garnit d'un enduit réfractaire ayant le charbon pour base. Si l'on opère

sur de petites quantités de produit, on fait usage avantageusement d'un creuset de charbon de cornues que l'on dispose dans le récipient métallique en remplissant l'espace libre entre les parois avec de la limaille métallique infusible à la température de réduction, ou mieux avec du poussier de charbon de cornues.

S'il s'agit de grands récipients, on forme le revêtement avec des plaques de charbon de cornues que l'on lute avec du goudron; avant de procéder à une opération, l'appareil est chauffé au rouge et, après refroidissement, les joints sont de nouveau enduits de goudron.

Pour une opération de réduction, on charge l'appareil avec la combinaison fluo-aluminique choisie et avec une quantité correspondante de potassium ou de sodium, en laissant le moins d'espace vide possible. On clôt ensuite hermétiquement et l'on chauffe dans un four ou dans un fourneau à charbon de bois jusqu'au rouge faible. A cette température, le fluorure d'aluminium ne fond pas; il se ramollit et devient pour ainsi dire poreux, présentant ainsi une prise facile aux vapeurs de métal alcalin qui, à cette température, emplissent tout l'appareil sous une certaine pression.

Il résulte des dispositions ci-dessus que le métal alcalin est totalement utilisé pour la réduction du fluorure d'aluminium, à la condition que celui-ci se trouve en excès et que la température soit maintenue assez longtemps au point favorable à la réaction, c'est-à-dire vers 450°-500°.

Brevet J n° 1299.

Inscrit le 8 janvier 1886. — Exposé le 16 août 1886.

Procédé de préparation et de séparation d'hydrocarbures sulfurés dérivés des carbures non saturés contenus dans les paraffines et les huiles de pétrole, acides sulfoniques et combinaisons halogénées dérivées de ces hydrocarbures sulfurés.

Par le Dr E. Jacobsen, à Berlin.

Objet du brevet :

1° Préparation et séparation d'hydrocarbures sulfurés par l'action du soufre à chaud sur les hydrocarbures non saturés contenus dans les paraffines et les huiles minérales;

2° Préparation des acides sulfoconjugués dérivés des hydrocarbures sulfurés préparés suivant le § 1er, en traitant ceux-ci par l'acide sulfurique concentré ou par la chlorhydrine sulfurique;

3° Préparation des dérivés halogénés des acides sulfoniques obtenus suivant le § 2; en traitant ceux-ci, en solution aqueuse, par les éléments halogènes.

Description :

Les paraffines et les huiles minérales se comportent très différemment, suivant leur composition, lorsque l'on fait agir sur elles le soufre à la température de leur ébullition. Les unes, composées exclusivement d'hydrocarbures saturés, ne sont nullement attaquées. Les autres, qui contiennent des hydrocarbures non saturés, sont attaquées avec dégagement d'hydrogène sulfuré. La réaction est d'autant plus vive que le pour cent de ces hydrocarbures est plus élevé. Pour isoler les hydrocarbures soufrés qui prennent naissance dans cette réaction, composés que l'auteur appelle « thioles », on extrait le produit de la réaction par un dissolvant approprié; celui qui réussit le mieux est l'alcool à 90°-95° G. L. Par un battage avec ce solvant, non seulement les hydrocarbures saturés, mais aussi l'excès de soufre simplement dissous, se séparent, tandis que les thioles formés seuls entrent en dissolution. Pour les séparer de l'alcool, on étend la liqueur d'eau ou bien l'on enlève le solvant par distillation.

Exemples :

100 grammes d'une huile de paraffine de goudron d'anthracite, d'un poids spécifique de 0.87, sont chauffés au bain d'huile à une température de 215°, que l'on maintient, tandis que l'on introduit peu à peu 10 grammes de soufre. On attend, avant d'ajouter une nouvelle portion de soufre, que le dégagement de gaz sulfhydrique, indice de la réaction, ait pris fin. La dose de soufre que nous indiquons n'est naturellement pas fixe; elle doit être augmentée ou diminuée suivant la proportion d'hydrocarbures non saturés contenus dans la paraffine sur laquelle on opère. Le produit de la réaction est extrait à l'alcool qui se charge du produit sulfuré que l'on isole par distillation du solvant.

Les thioles que l'on obtient ainsi sont, suivant le produit traité, des corps liquides ou solides, généralement colorés en jaune; ils sont bien solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, etc., insolubles dans l'eau. Ils se décomposent partiellement à la distillation sèche, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Dissous dans l'acide sulfurique froid, les thioles se transforment, avec formation de gaz sulfureux, en acides sulfoniques solubles dans l'eau. La sulfoconjugaison réussit bien mieux lorsque l'on attaque au moyen de chlorhydrine sulfurique; on n'observe alors aucun dégagement de gaz sulfureux.

Si l'on se propose uniquement de préparer ces acides sulfoniques, il n'est pas nécessaire d'isoler les thioles formés dans l'action du soufre sur les paraffines. On traitera directement le produit de la réaction par l'acide où le chlorhydrine sulfurique après l'avoir, au préalable, étendu avec de la ligroïne (éther de pétrole, fractions bouillant entre 60°-120°). On sépare la couche acide que l'on étend d'eau et d'où l'on déplace complètement l'acide sulfonique formé au moyen d'un sel bien soluble et indifférent, comme le sulfate où le chlorure de sodium. L'acide thiolesulfonique se rassemble à la surface de la liqueur; on le sépare, on le redissout dans un peu d'eau, d'où l'on l'insolubilise à nouveau au moyen de sel.

En neutralisant les acides thiolesulfoniques par la soude, la potasse, l'ammoniaque ou toute autre base, on obtient les sels correspondants.

Les acides thiolesulfoniques ou leurs sels absorbent aisément le chlore ou le brome en se transformant en dérivés halogénés.

C'est ainsi qu'en ajoutant du brome à la solution jaune-brune d'un thiolesulfonate de sodium, la couleur de la solution vire au jaune-vert; le produit bromé ainsi formé est déplacé par le sel.

Brevet F n° 2935.

Inscrit le 27 août 1886. — Exposé le 3 janvier 1887.

Procédé de transformation des huiles lourdes de pétrole ou de résines en un produit propre à l'encimage des laines.

Par Jules-Guillaume Fayollet, à Paris.

Objet du brevet :

Transformation des huiles lourdes de pétrole ou de résines en un produit utilisable pour graisser la laine au moyen d'un courant de chlore que l'on dirige dans le mélange de l'une des huiles susnommées avec de l'acide oléique et de la chaux éteinte; le chlore agit à la fois sur l'acide oxyoléique formé et sur l'huile hydrocarbonée; on obtient en fin de compte un mélange soluble dans les alcalis.

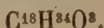
Description :

En faisant arriver un courant lent de gaz chlore dans un mélange d'hydrocarbures, — plus spécialement de pétroles lourds composés en majeure partie d'hydrocarbures du

type C^nH^{2n+2}, — d'acide oléique et d'une quantité convenable de chaux éteinte, le chlore agit d'abord sur la chaux ; il se forme du chlorure de calcium (?) et de l'oxygène est mis en liberté. Celui-ci s'unit aussitôt à l'acide oléique :

$$C^{18}H^{34}O^2$$

pour engendrer, par simple addition de l'acide oxyoléique :



$$C^{18}H^{34}O^3.$$

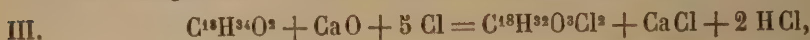
Si l'on se propose de préparer l'acide oxyoléique, il faut interrompre le courant de chlore à ce moment de la réaction. A cet effet, le mieux est de peser soigneusement l'acide chlorhydrique employé au dégagement du gaz chlore et d'ajouter au mélange d'huile minérale et d'acide oléique une quantité de chaux équivalente à la fois à l'acide oléique qu'il s'agit d'oxyder et à l'acide chlorydrique que l'on décompose.

L'action du chlore est illustrée par les schémas suivants :

I. $$CaO + Cl = CaCl + O.$$

II. $$C^{18}H^{34}O^2 + O = C^{18}H^{34}O^3.$$

Si l'on fait agir une plus grande quantité de chlore, il vient :



III. $$C^{18}H^{34}O^2 + CaO + 5\ Cl = C^{18}H^{32}O^3Cl^2 + CaCl + 2\ HCl,$$

c'est-à-dire que l'on obtient, dans ce cas, de l'acide oxyoléique dichloré.

Avec les huiles minérales, on a :

IV. $$C^{12}H^{26} + 4\ Cl = C^{12}H^{24}Cl^2 + 2\ HCl.$$

Ces deux corps, acide dichloroxyoléique et pétrole dichloré, qui se forment simultanément dans les conditions susindiquées, se combinent en un composé soluble dans les alcalis qui doit servir à l'encimage des laines.

Brevet M n° 4665.

Inscrit le 17 août 1886. — Exposé le 16 décembre 1886.

Procédé de purification des huiles au moyen d'un filtrage combiné avec un traitement à la vapeur d'eau.

Par G. MATERNE, à Helbra (Mansfelder Seekreis).

Objet du brevet :

Procédé de purification des huiles en les filtrant à travers des lits de sciure de bois, en même temps qu'on les traite par l'eau et la vapeur d'eau. La sciure de bois peut être remplacée par du poussier de coke, de charbon de terre, de la laine de scorie, etc.

Description :

La purification s'opère dans une suite de récipients en nombre quelconque, étagés les uns au-dessus des autres et tous disposés de la façon suivante :

Une marmite cylindrique est divisée en quatre compartiments par trois faux fonds percés de trous. Le compartiment inférieur communique, par un tuyau qui débouche immédiatement au-dessous du premier faux fond, avec le vase suivant ; ce compartiment communique d'ailleurs directement avec l'atmosphère au moyen d'un tube de dégagement, disposition destinée à faciliter l'écoulement régulier de l'huile. Entre les faux fonds 1 et 2 et 2 et 3 est disposée la substance filtrante; au centre de ces compartiments pénètre verticalement le tuyau de vapeur percé de nombreuses ouvertures latérales. L'huile versée sur le premier diaphragme pénètre dans les compartiments où elle rencontre la vapeur et l'eau de condensation ; il se forme une émulsion qui arrive dans le

compartiment inférieur et de là s'écoule dans un second appareil semblable au premier, puis dans un troisième, etc., où les mêmes actions se reproduisent.

Le système est terminé par un appareil à décantation, où l'huile se sépare d'avec l'eau.

Brevet F n° 2771.

Inscrit le 3 avril 1886. — Exposé le 21 novembre 1886.

Perfectionnement dans la séparation et la purification de la graisse de laine destinée à la préparation de la Lanoline.

Addition au brevet n° 22516.

Société anonyme pour la fabrication de produits chimiques, à Berlin.

Objet du brevet :

Pour préparer, avec la graisse de laine, l'émulsion qui s'obtient suivant notre brevet principal en battant cette graisse avec une lessive alcaline (brevet 22516, § 2), on peut remplacer celle-ci par une base organique, par un bicarbonate, un silicate ou un borate alcalin, par des lessives contenant des produits émulsifs, comme la saponine ou les infusions de végétaux ou d'écorces qui en contiennent, tels que :

Saponaria officinalis;
Cortex Guillajal chinensis;
Gypsophylla Struthio;
Agrostemmis Githago;
Polygala amara, etc.;

Enfin, par les sucs émulsifs d'origine animale, tels que la pancréatine.

De quelque agent que l'on se serve pour obtenir une émulsion, le traitement ultérieur de la graisse de laine, en vue de la préparation de la lanoline, reste ce qu'il a été décrit dans notre brevet principal.

Brevet C n° 2052.

Inscrit le 10 août 1886. — Exposé le 18 novembre 1886.

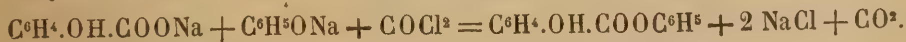
Procédé de préparation des salols (éthers salicyliques des phénols).

CHEMISCHE FABRIK, autrefois HOFMANN et SCHVETENSACK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Procédé de préparation des éthers salicyliques des phénols :

1° En traitant le salicylate de sodium mélangé à du phénate de sodium par le gaz chloroxycarbonique, la réaction est la suivante :



$$C^6H^4.OH.COONa + C^6H^5ONa + COCl^2 = C^6H^4.OH.COOC^6H^5 + 2\,NaCl + CO^2.$$

2° En chauffant pendant longtemps à une température de 180° environ du phénate de sodium dans une atmosphère de gaz chloroxycarbonique, il vient :

$$2\,C^6H^5.ONa + COCl^2 = C^6H^4.OH.COO.C^6H^5 + 2\,NaCl.$$

Description :

Dans une marmite de fonte munie d'un agitateur et reliée à un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange bien pulvérisé de :

Phénate de sodium	58 kilogrammes.
Salicylate de sodium	80 —

Lorsque le gaz phosgène arrive au contact de ce mélange, une vive réaction se déclare; la température s'élève d'elle-même. Lorsque le vase se refroidit, on le réchauffe légèrement pour parfaire l'action.

Le meilleur moyen d'isoler l'éther formé consiste à traiter la masse par un courant de vapeur d'eau. Le produit condensé s'assemble sous l'eau en gouttelettes huileuses qui se concrètent aisément au contact d'un cristal du produit purifié. Pour purification, on recristallise les salols dans l'alcool étendu.

Pour préparer le salicylate de phényle d'après le second procédé indiqué ci-dessus, on introduit dans la marmite à agitateur du phénate de sodium sec et l'on chauffe au bain d'huile ou au bain d'air à 150°-180°. On dirige alors dans l'appareil un lent courant de gaz chloroxycarbonique. La masse se ramollit et absorbe le gaz assez rapidement.

On isole l'éther produit de la même façon que dans l'exemple précédent.

Brevet Sch. n° 3991.

Inscrit le 1er avril 1886. — Exposé le 20 décembre 1886.

Procédé de préparation de térébenthines à l'aide des résines des conifères.

Par le Dr Eugen Schaal, à Feuerbach, près Stuttgard.

Objets du brevet :

1° Préparation de térébenthines par distillation sèche des résines de conifères, en recueillant à part les produits distillant, sous pression réduite, entre 270° et 310°. On favorise la distillation en dirigeant dans la cornue un courant de gaz inertes, acide carbonique, azote, mélanges de gaz sans oxygène résultant de la combustion des alcools méthylique, éthylique, butylique, amylique, ou encore des vapeurs d'hydrocarbures, — huiles de résine légères, de pétrole, de goudron, etc., de benzine ou d'essence de térébenthine;

2° Préparation d'un substitut à la térébenthine de Venise par distillation des résines de conifères, soit à l'aide des produits obtenus suivant le § 1er, soit au moyen des fractions qui, dans la préparation de l'essence de térébenthine, distillent à haute température sous pression réduite, — ou bien à la pression ordinaire avec un courant de vapeur d'eau, de gaz inerte ou de vapeurs d'hydrocarbures. — Ces fractions sont traitées par deux parties environ d'esprit-de-vin. La couche alcoolique supérieure est séparée, filtrée; en évaporant l'alcool, il reste un résidu dont les propriétés rappellent de très près celles de la térébenthine de Venise.

Exemple :

Des résines de conifères sont soumises à la distillation sèche sous une pression qui ne dépasse pas 5 à 15 centimètres de mercure. On recueille à part les produits qui passent avant 270° et l'on sépare les hydrocarbures de la couche aqueuse condensée en même temps. On poursuit ensuite la distillation jusque vers 310°; cette opération se fait dans une marmite munie d'un agitateur; en même temps, l'on dirige dans la masse un mince filet de vapeur d'essence de térébenthine. Il faut de 2 à 4 kilogrammes de cette essence par 100 kilogrammes de résine. Le récipient est un vase clos en fonte, communiquant par un tube incliné avec la cornue de distillation et, d'autre part, avec un second vase à condensation convenablement refroidi, relié avec la pompe d'aspiration. La térébenthine formée peu volatile s'amasse dans le premier récipient que l'on maintient, soit en l'échauffant, soit en le rafraîchissant, suivant le cas, à une température de 140°-160°. De cette façon, l'essence de térébenthine qui a servi à entraîner le produit de la distillation sèche se sépare immédiatement pour se condenser dans le second récipient.

Au lieu d'essence de térébenthine, on peut faire usage d'eau, de benzine, de pétrole

léger, etc., ou encore de gaz inertes, tels que l'acide carbonique, les gaz de combustion des alcools, etc. Il suffit de modifier convenablement, en raison du point de distillation des véhicules employés, la température du premier récipient à condensation.

Brevet K n° 4729.

Inscrit le 18 mars 1886. — Exposé le 9 décembre 1886.

Procédé de préparation d'éthers des acides gras.

Par W. Kirchmann, à Ottensen.

Objets du brevet :

1° Préparation d'éthers d'acides gras (tels que les acides lamiques, capriques, etc.) en faisant réagir leur éther glycérique, c'est-à-dire le corps gras qui les contient, une lessive de soude, du sulfoléate d'ammoniaque et de l'alcool. On extrait l'éther du produit de la réaction en traitant par la vapeur d'eau et battant les liquides distillés avec de l'éther de pétrole bien pur que l'on évapore ensuite à basse température;

2° Le produit de la réaction peut être employé sans purification préalable pour parfumer des savons;

3° On peut enfin distiller le produit de la réaction avec de l'alcool; on recueille ainsi un alcool ou esprit parfumé qui peut être employé tel quel à la préparation d'eaux de Cologne ou de vinaigres de toilette.

Description :

On saponifie, par exemple, 1 kilogramme de beurre de coco avec 500 à 600 grammes de soude caustique concentrée; on ajoute ensuite le sulfoléate d'ammoniaque et l'alcool éthylique. La réaction débute déjà à la température de 32°, ainsi qu'on le reconnaît à l'odeur que prend le produit. On l'achève en chauffant doucement au bain-marie.

Brevet G n° 3697.

Inscrit le 3 mai 1886. — Exposé le 1er novembre 1886.

Préparation de dérivés de la phénylemétliyloxyquinizine par la réaction de l'hydrazobenzol sur l'éther éthyleacétonedicarbonique.

Par la Société anonyme d'industrie chimique, à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation du phénylemétliyloxyquinizinecarbonate d'éthyle en faisant réagir l'hydrazobenzol sur l'éther éthylique de l'acide acétonedicarbonique; cet éther, en perdant de l'alcool et de l'acide carbonique, se transforme en phényleméthyloxyquinizine.

Exemple :

On chauffe pendant 4 à 4 heures à 90°-130° un mélange de:

Hydrazobenzol	10 parties.
Éther acétonedicarbonique-éthylique	16 à 22 parties.

Le produit contient l'éther éthylique de l'acide phényleméthyloxyquinizine carbonique; on le chauffe avec une lessive de soude concentrée; il se sépare de l'alcool, et l'addition d'acide chlorhydrique à la liqueur alcaline précipite, sous forme de résine,

l'acide phénylеméthyloxyquinizine carbonique. Cet acide, chauffé à sec au bain d'huile à 120° centigrades, perd CO^2 et se transforme en phénylеméthyloxyquinizine.

Après refroidissement, on extrait le produit, à plusieurs reprises, avec de l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique. Les divers extraits sont réunis et neutralisés par l'ammoniaque; la masse cristalline qui se sépare est rassemblée sur filtre, lavée, puis redissoute à chaud dans l'acide sulfurique très étendu. La liqueur filtrée donne par le refroidissement une cristallisation de phénylеméthyloxyquinizine que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau ou dans l'éther. La nouvelle combinaison cristallise en belles aiguilles blanches qui fondent à 122°.

Brevet G n° 3734.

Inscrit le 4 juin 1886. — Exposé le 1er novembre 1886.

Procédé de préparation de l'éther éthylique d'un nouvel acide obtenu avec l'éthylidènediamine et l'éther acétylacétique.

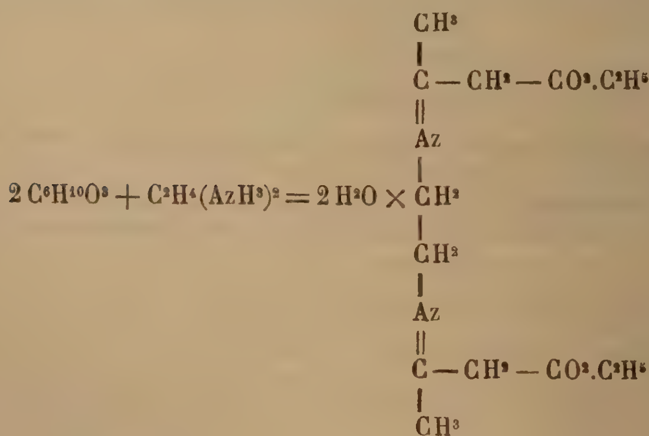
Par la Société anonyme d'industrie chimique, à Bâle.

Objet du brevet :

Voir le titre.

Description :

On mélange 1 partie 1/2 d'éthylènediamine en solution aqueuse avec 5 parties d'éther acétylacétique. On chauffe pendant quelques heures au bain-marie. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux qui, rassemblés sur filtre, sont purifiés par recristallisation dans l'alcool. Rendement : 3 parties 1/2. La réaction est la suivante :



La nouvelle combinaison cristallise en aiguilles ou en prismes fondant à 126°; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther de pétrole, bien soluble dans les alcools, dans l'acide acétique cristallisable, dans le chloroforme, la benzine, le toluène. De tous ces solvants elle se sépare toujours en prismes ou en aiguilles.

Elle se dissout également dans les acides minéraux étendus.

Ce produit doit trouver son emploi pour la préparation de produits pharmaceutiques ou de matières colorantes.

Brevet H n° 6336.

Inscrit le 10 août 1886. — Exposé le 6 décembre 1886.

Procédé de préparation d'acides oxyquinoléinecarboniques.

Par le Dr F. VON HEYDEN, à Radebeul, près Dresde.

Objet du brevet :

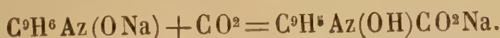
Préparation d'acides oxyquinoléinecarboniques en traitant les oxyquinoléates alcalins ou alcalino-terreux par l'acide carbonique sous pression et à une température supérieure à 100° centigrades.

Description :

Comme exemple, nous décrirons la transformation de l'orthooxyquinoléine en acide carbonique correspondant.

Le sel de sodium de l'orthooxyquinoléine s'obtient facilement à l'état pur étant très soluble dans l'alcool chaud et fort peu au contraire dans l'alcool froid d'où il cristallise très bien. On le prépare en ajoutant de l'orthooxyquinoléine à une solution alcoolique chaude de soude caustique.

Le sel complètement desséché est mis dans un autoclave, sous pression au contact de gaz carbonique qui est absorbé et fournit quantitativement un acide oxyquinoléine-carbonique suivant l'équation :



$$C^9H^6Az(ONa) + CO^2 = C^9H^5Az(OH)CO^2Na.$$

Le sel du nouvel acide oxyquinoléine est bien soluble dans l'eau d'où il est cristallisé en belles aiguilles. Pour isoler l'acide, on ajoute à la dissolution bouillante de son sel de sodium un excès d'un acide organique comme l'acide acétique qui le déplace de ses sels.

Brevet F n° 2855.

Inscrit le 7 juin 1886. — Exposé le 6 décembre 1886.

Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes bleues soufrées.

Addition à la demande de brevet F n° 3467.

Par FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de matières colorantes bleues soufrées consistant à remplacer, dans la préparation brevetée par notre patente F, n° 3467, les dérivés para-amidés des amines tertiaires par les dérivés paranitrosés de ces mêmes amines.

Description :

On prépare du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec :

Diméthylaniline	10 kilogrammes.
Acide chlorhydrique concentré	35 à 40 kilogrammes.
Nitrite de sodium	7 kil. 2.

Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se sépare bientôt ; on le recueille et on le dissout dans :

Eau	2.000 litres.

et l'on ajoute à cette liqueur :

Diméthylaniline	12	kilogrammes.
Acide chlorhydrique	10	—
Chlorure de zinc	54	—
Hyposulfite de sodium	25	—

On porte la liqueur pendant une heure à la température de 90° environ et on la traite par une dissolution de :

Bichromate de potassium .... 10 kilogrammes.

On fait bouillir pendant deux à trois heures, puis l'on décompose la laque chromique par :

Acide sulfurique .... 28 kilogrammes.

On porte de nouveau à l'ébullition et lorsque l'acide sulfureux a disparu, on oxyde une seconde fois avec :

Chromate de sodium .... 18 kilogrammes.

La matière colorante est précipitée par le sel marin à l'état de sel double zincique.

Brevet G n° 3636.

Inscrit le 16 mars 1886. — Exposé le 2 décembre 1886.

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques à l'aide du nouvel acide naphtoldisulfonique obtenu d'après le brevet n° 38281.

Par les Drs Oscar Gurke et Ch. Rudolph, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes azoïques par la combinaison du nouvel acide naphtoldisulfonique obtenu d'après le brevet n° 38281 avec les diazodérivés des amines et des acides aminesulfoniques suivants :

Aniline, toluidines, xylidines, cumidine.
Éthylexylidine (probablement $C^6H^3.CH^3.C^2H^5.AzH^2$).
α- et β-naphtylamine.
Amidoazobenzol et ses homologues.
Benzidine, tolidine, diamidodixyliles.
Acides sulfoniques dérivés des bases ci-dessus.

Exemple :

On dissout dans 20 fois leur poids d'eau 79 parties 1/2 de chlorhydrate d'α-naphtylamine, que l'on diazote avec 100 parties d'acide chlorhydrique de densité 1.185, et 70 parties de nitrite de sodium.

D'une autre part, on dissout 350 à 400 parties du sel de sodium de notre nouvel acide naphtoldisulfonique dans 4.000 parties d'eau alcalinisée avec 60 parties de soude calcinée (sel de soude, carbonate de sodium sec).

On fait couler lentement la première liqueur dans la seconde et l'on précipite la matière colorante formée par le sel marin. On la purifie en la redissolvant dans l'eau et la déplaçant à nouveau par le sel. Cette couleur fournit des nuances semblables à celles que l'on obtient avec le Bordeaux S fabriqué par la Société anonyme für Anilinfabriken, de Berlin.

Brevet W n° 4260.

Inscrit le 5 juillet 1886. — Exposé le 27 décembre 1886.

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques à l'aide des combinaisons diazoïques du diamidodiphénylacétone, de son dérivé hydrolé et de ses acides sulfoniques.

Par le Dr H. Wichelhaus, à Berlin.

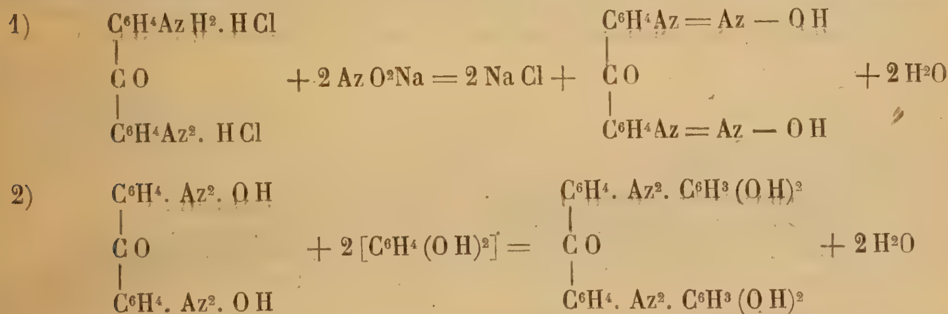
Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes à l'aide du diamidodiphénylacétone, de son hydrol et de ses acides sulfoconjugués consistant à combiner le tétrazodérivé de ces diamines avec le phénol, la diméthylaniline, la naphtylamine, la résorcine, la xylidine et les acides sulfoniques dérivés de ces corps; les quantités de réactif à employer sont celles qu'indique le calcul théorique.

Description :

L'amidodiphénylacétone et ses dérivés hydrolé et sulfoniques se prêtent à la formation de matières colorantes. Pour l'amido-acétone, il suffit de faire réagir son chlorhydrate sur du nitrite de sodium, puis de combiner le dérivé tétrazoïque ou bidiazoïque ainsi formé, avec un phénol, une amine, un acide phénolsulfonique, un acide aminosulfonique.

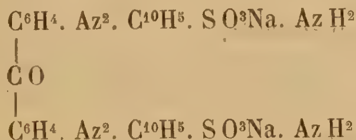
On a, par exemple, pour la matière colorante engendrée par le diamidodiphénylacétone avec la résorcine :



1) $$\begin{matrix} C^6H^4Az\,H^2.\,HCl \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az^2.\,HCl \end{matrix} + 2\,Az\,O^2Na = 2\,Na\,Cl + \begin{matrix} C^6H^4Az = Az - OH \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Az = Az - OH \end{matrix} + 2\,H^2O$$

2) $$\begin{matrix} C^6H^4.\,Az^2.\,OH \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4.\,Az^2.\,OH \end{matrix} + 2\,[C^6H^4(OH)^2] = \begin{matrix} C^6H^4.\,Az^2.\,C^6H^3(OH)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4.\,Az^2.\,C^6H^3(OH)^2 \end{matrix} + 2\,H^2O$$

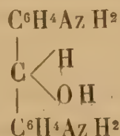
On obtient de même, avec le tétrazodiphénylacétone et l'acide naphtionique une matière colorante dont le sel de sodium est :



$$\begin{matrix} C^6H^4.\,Az^2.\,C^{10}H^5.\,SO^3Na.\,Az\,H^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4.\,Az^2.\,C^{10}H^5.\,SO^3Na.\,Az\,H^2 \end{matrix}$$

Ces matières colorantes teignent en bain neutre le coton mordancé, la première en jaune intense, la seconde en rouge vif.

Au lieu de l'amido-diphénilacétone, on peut employer son hydrol :



$$\begin{matrix} C^6H^4Az\,H^2 \\ | \\ C \langle {H \atop OH} \\ | \\ C^6H^4Az\,H^2 \end{matrix}$$

ou ses acides sulfoniques.

On prépare l'hydrol en dissolvant le diamidodiphénylea :étone dans un excès d'acide

chlorhydrique et traitant la liqueur par une quantité équivalente de zinc en poudre. Après réduction, on sépare l'hydrol formé au moyen d'un excès de soude caustique.

On prépare les acides diamidodiphénylacétone sulfoniques en chauffant le diamidodiphénylacétone avec de l'acide sulfurique fumant à 170-200°. On purifie ces acides en les transformant en sels de potassium, que l'on fait recristalliser dans l'eau.

Avec l'hydrol, aussi bien qu'avec les acides sulfoniques, il suffit de préparer la combinaison tétrazoïque correspondante et de la combiner à un phénol, une amine, des acides aminesulfoniques ou phénolsulfoniques, pour obtenir des matières colorantes ; les unes ressemblent beaucoup à celles qu'on obtient avec le diamidodiphénylacétone ; les autres, au contraire, offrent des propriétés toutes différentes.

Brevet B n° 7157.

Inscrit le 8 novembre 1886. — Exposé le 3 janvier 1887.

Matières colorantes jaunes, rouges et violettes préparées avec le dérivé tétrazoïque de l'alpha-naphtylènediamine.

Par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.

Objet du brevet :

Matières colorantes obtenues avec le dérivé tétrazoïque de l'α-naphtylènediamine — correspondant à l'α-dinitronaphtaline qui fond à 216° centigrades — que l'on combine avec deux molécules des acides monosulfoniques de l'α- ou de la β-naphtylamine, de l'α- ou du β-naphtol ou de l'acide salicylique.

Description :

On prépare un mélange de :

Chlorhydrate d'α-naphtylènediamine.............	23	kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 35 pour 100.............	125	—
Eau....................................	250	—
Glace..................................	250	—

et l'on diazote la diamine avec une solution de :

Nitrite de sodium..........................	14	kilogrammes.

On obtient une réaction nette dans les conditions indiquées, c'est-à-dire dans une liqueur fortement acide et bien refroidie.

La dissolution de chlorure de tétrazo α-naphtylène ainsi obtenue, de couleur jaune rougeâtre claire, est versée dans une liqueur préparée avec :

Naphtionate de sodium........................	70	kilogrammes.
Acétate de sodium...........................	200	—
Eau.......................................	3.000	—

Il se forme aussitôt un précipité rouge. On laisse le contact se prolonger, en remuant jusqu'à ce qu'un échantillon de la liqueur filtrée, rendue alcaline avec la soude et bouillie, cesse de dégager de l'azote. A ce moment, un échantillon de coton se teint en nuances pures dans cette liqueur alcaline. La réaction n'est achevée qu'au bout de quelques jours. On sursature alors avec de la soude et l'on évapore à cristallisation. La matière colorante obtenue est purifiée suivant les méthodes habituelles.

Brevet L n° 3914.

Inscrit le 18 septembre 1886. — Exposé le 27 décembre 1886.

Procédé permettant de séparer la xylidine brute en ses isomères employés pour la fabrication des couleurs.

Par le Dr Leonhard Limpach, à Hœchst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1) Séparation de la métaxylidine $(CH^3)1(CH^3)3(AzH^2)4$ en traitant la xylidine commerciale par l'acide acétique.

2) Séparation de la paraxylidine en traitant les liquides mères d'où l'on a séparé l'αmétaxylidine par l'acide chlorhydrique ou par un autre acide inorganique.

Description :

1) En ajoutant à la xylidine brute une quantité déterminée d'acide acétique, toute l'α métaxylidine se sépare à l'état d'acétate cristallisé que l'on sépare soit en filtrant avec le vide, soit au filtre-presse, soit mieux encore à l'essoreuse.

L'alcaloïde déplacé des cristaux essorés est l'α métaxylidine absolument pure.

2) En ajoutant aux liquides mères une quantité d'acide chlorhydrique équivalente à l'alcaloïde qui y est contenu, on obtient une nouvelle cristallisation qui est achevée au bout de quelques jours. On sépare les cristaux à l'essoreuse. Les liqueurs mères chlorhydriques contiennent principalement les orthoxylidines isomères; les cristaux sont formés de chlorhydrite de paraxylidine.

Les alcaloïdes ainsi séparés trouvent tous dans l'industrie des matières colorantes un emploi plus rationnel et avantageux que le mélange primitif.

SIMPLIFICATION DE LA MÉTHODE MOLYBDIQUE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Par M. A. Von Reis.

(*Rép. analyt. Chem.*, t. 5, p. 382. — D'après *Chemische Industrie.*)

La méthode étudiée par M. A. von Reis, plus spécialement pour le dosage du phosphore dans les fontes et aciers, peut s'appliquer également aux engrais, aliments, fourrages, etc. Elle consiste à réduire le précipité du phosphomolybdate d'ammonium par le zinc et à titrer au moyen du permanganate.

L'auteur pèse 1 gramme de fonte ou 10-15 grammes d'acier, les réduit en poudre et attaque avec 30-120 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1.2. Il faut opérer dans un vaisseau assez spacieux pour éviter les pertes par débordement d'écumes. Lorsque la silice est abondante, il est utile, pour la commodité des opérations ultérieures, de la séparer en évaporant à siccité puis en reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique concentré; on élimine autant que possible l'excès d'acide en évaporant au bain-marie. Le produit est repris par l'eau. On filtre et on acidule avec AzO^3H. La liqueur réduite à 40-50 centimètres cubes est additionnée de 50 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'ammoniaque préparée avec 1 kilogramme de ce sel pour un litre d'eau et de 20 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. On chauffe à l'ébullition et l'on ajoute à la solution ammoniomolybdique 50 à 100 centimètres cubes ou plus, suivant le cas.

Après trois à quatre heures de repos à la température ordinaire, on filtre et on lave

avec une dissolution à 15 pour 100 de nitrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide filtré ne se colore plus par l'addition de sulfocyanate de potassium.

Le précipité lavé est redissous sur l'entonnoir par l'ammoniaque concentrée et le filtre est soigneusement lavé d'abord avec l'eau ammoniacale, ensuite avec l'eau pure. On amène les liqueurs réunies à 200 centimètres cubes environ; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et 3 à 4 grammes de grenaille de zinc. Si l'addition d'acide provoque un précipité jaune, on ajoute encore quelques centimètres cubes d'acide. Pour activer la réduction, on chauffe doucement le matras.

Après une heure environ, la réduction est complète; la liqueur est alors fortement colorée en brun noir avec un reflet verdâtre. Si l'acide est en grand excès, la liqueur reste toujours brun rougeâtre, même lorsque la réaction est achevée. Pour être bien sûr toutefois que la réduction est complète, on attendra, par mesure de précaution, environ deux heures. On sépare maintenant avec précaution la liqueur du zinc non dissous, on ave le matras et l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique.

On titre avec le permanganate jusqu'à coloration rose permanente. La liqueur, en s'oxydant, passe du brun noir verdâtre au brun rouge, brun clair, puis se décolore. Dans le cas où, vers la fin de la réaction, on remarquerait une coloration verdâtre, il conviendrait de rajouter de l'acide avant de poursuivre le titrage.

Comme liqueur titrée, on se sert d'une dissolution de 20 grammes de permanganate dans un litre d'eau. Pour fixer le titre de cette liqueur, on se servira de molybdate d'ammonium pur cristallisé. Ce sel contient 81.55 pour 100 d'acide molybdique MoO^3 On peut aussi se servir d'acide oxalique dont le rapport avec l'acide molybdique pur est bien connu. Quant au rapport du phosphore avec l'acide molybdique, il varie entre les valeurs :

$$Ph = \frac{MoO^3}{51.1} \text{ et } \frac{MoO^3}{46.45}$$

L'erreur qui peut résulter de l'emploi de l'un ou l'autre de ces coefficients est absolument négligeable.

CYCLAMOSE (NOUVEAU SUCRE)

Par Gustave Michaud.

Le cyclamose se trouve dans les tubercules du *Cyclamen europæum*. Sa formule, déduite de son analyse, est $C^{24}H^{22}O^{22}$. Cette formule est confirmée par le fait que le cyclamose peut être interverti par les acides dilués. Le caractère le plus frappant du cyclamose est son pouvoir rotatoire (— 15°15) qui est à gauche pendant que tous les autres sucres du groupe $C^{24}H^{22}O^{22}$ sont dextrogyres ou inactifs. L'activité du cyclamose n'est pas affectée par la température, mais elle diminue sous l'influence de l'acétate basique de plomb. A 65° l'acide chlorhydrique étendu l'augmente presque immédiatement et le rend — 66°54 à + 15° centigrades. Mais ce nombre diminue rapidement sous l'influence de la chaleur. Comme le lactose, le cyclamose réduit la solution Fehling.

Le cyclamose est obtenu en laissant pendant quelques jours les tubercules de cyclamen dans l'alcool faible (80 centièmes). La solution filtrée doit être concentrée, puis mêlée avec un grand excès d'alcool fort (96 pour 100) qui détermine la précipitation du sucre. Le précipité est dissous dans l'eau et mêlé avec de la chaux éteinte. Après filtration de la solution, on y ajoute de l'alcool. Le volumineux précipité qui apparaît est recueilli dans un filtre et lavé à l'alcool. On le dissout ensuite dans l'eau et on le fait traverser par un courant d'acide carbonique. La solution filrée, évaporée dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, laisse le cyclamose pur.

(*Chemical News*, 14 mai 1880.)

Analyse des échantillons d'iode du commerce (1).

Par G. Weiss.

L'auteur a reçu plusieurs échantillons qui, en apparence, contenaient 99 à 99,5 pour 100 d'iode réel, mais qui, au titrage, accusaient plus de 100 pour 100. On les trouva contaminés par du brome jusqu'à la dose de 3 pour 100. Pour la séparation et la détermination de l'iode du brome et du chlore, Weiss chauffe la substance dans un courant d'air avec un excès d'une solution modérément forte de sulfate ferrique, reçoit l'iode dans une solution concentrée d'iodure de potassium et le titre avec une solution d'hyposulfite de sodium. Le résidu est refroidi, mêlé avec du permanganate de potassium chauffé à 50° ou 60° et traité par un courant d'air. Le brome dégagé est reçu dans l'ammoniaque et déterminé par titrage, ou préférablement par la pesée du bromure d'argent. Le chlore est ensuite calculé par différence.

Analyses commerciales. — Oxyde de fer et alumine (2).

Des plaintes ont paru de temps en temps dans les *Chemical News* relativement aux désaccords entre les résultats obtenus par divers chimistes auxquels des échantillons du même produit commercial avaient été soumis pour en faire l'examen. Avec votre permission, je voudrais attirer l'attention sur les différences sérieuses des déterminations de l'oxyde de fer et de l'alumine, presque toujours observées lorsque des échantillons de phosphate sont envoyés à deux ou plusieurs chimistes pour en faire l'analyse. Le tableau suivant rapporte l'expérience obtenue récemment par une maison de commerce à laquelle est attaché l'écrivain. Pour éviter de citer les noms, je représente chaque chimiste par un chiffre, et je puis ajouter que tous sont des membres bien connus de la profession pratiquant à Londres.

	Ph O⁵ du phosphate tribasique :				
Chimistes.	Caroline.	Belgique.	Belgique.	Aruba.	Aruba.
I.	58.42	»	»	»	»
II.	58.25	»	»	»	»
III.	57.68	49.60	46.06	76.30	76.64
IV.	»	49.34	»	»	»
V.	»	»	46.50	»	»
VI.	»	50.06	»	»	»
VII.	»	»	»	79.02	79.31
	Oxyde de fer et alumine :				
I.	3.30	»	»	»	»
II.	6.06	»	»	»	»
III.	4.34	7.14	14.57	4.28	5.52
IV.	»	4.47	»	»	»
V.	»	»	10.30	»	»
VI.	»	4.03	»	»	»
VII.	»	»	»	3.50	3.75

Dans tous ces cas, l'uniformité des échantillons était entièrement hors de question — ils étaient en fait absolument identiques — et je ne puis expliquer le sujet qu'en supposant que les divers chimistes emploient des méthodes d'analyse différentes. Quelqu'un de vos lecteurs peut-il présenter des indications de nature à conduire à des résultats plus concordants? En le faisant, il rendrait un très grand service aux marchands et manufacturiers pour qui les divergences sont une source continuelle de contrariétés et de vexations.

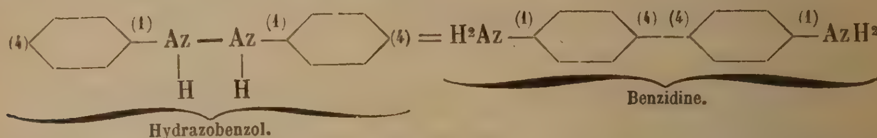
X. Y. Z.

(1) *Chemical News*, 5 février 1886.
(2) *Chemical News*, 15 janvier 1886.

RECHERCHES SUR QUELQUES NOUVEAUX COMPOSÉS AZOIQUES

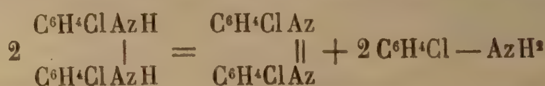
Par M. Dr Eugène Mentha.

Une des propriétés principales de l'hydrazobenzol et de ses homologues, l'hydrazotoluol, l'hydrazoxylol, etc., consiste en ce qu'étant traités par des acides minéraux, ils donnent naissance à des isomères, dérivés du diphényle, à la benzidine ou diamidodiphényle, $C^{12}H^8(AzH^2)^2$ et à ses homologues alkylés. Cette transformation générale s'opère principalement, ainsi que nous le montre l'équation ci-après, par la liaison des deux noyaux benzoliques de l'hydrazobenzol par les deux positions para de chacun d'eux :



Une exception frappante de cette règle fut trouvée en 1880 par MM. *Calm* et *Heumann* (1), en traitant le dichlorohydrazobenzol $C^{12}H^8Az^2Cl^2$ (para-para) par l'acide sulfurique étendu. Ce dérivé dichloré de l'hydrazobenzol, au lieu de se transformer en son isomère, le dichlorodiamidodiphényle, d'après la règle générale des corps aromatiques contenant le groupe AzH — AzH, se scinde en deux combinaisons connues, savoir : en azobenzol et en monochloraniline.

Le mécanisme de cette dissociation peut être rendu par l'équation suivante :



$$2\begin{matrix} C^6H^4Cl\,AzH \\ | \\ C^6H^4Cl\,AzH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4Cl\,Az \\ \| \\ C^6H^4Cl\,Az \end{matrix} + 2\,C^6H^4Cl - AzH^2$$

MM. Calm et Heumann cherchaient à expliquer cette anomalie par le fait que les deux positions para dans le dichlorohydrazobenzol n'étant plus disponibles, mais substituées par le chlore, la transformation en un dérivé de la benzidine, au moyen des acides, ne pouvait plus avoir lieu.

Depuis lors, M. *Schultz* (2) a cependant montré qu'il était possible d'obtenir une dichlorobenzidine, en partant non directement du dichlorohydrazobenzol, mais du dichloroazobenzol, en traitant la solution alcoolique de celui-ci par le bichlorure d'étain et l'acide sulfurique simultanément. Le bichlorure d'étain agit ici comme réductif sur le corps azoïque, et l'acide sulfurique exerce dans ce cas son action sur le dichlorohydrazobenzol à l'état naissant.

Les recherches qui font le sujet de cette courte analyse (3), ont eu principalement pour but de déterminer si une substitution simple, c'est-à-dire d'un seul atome d'hydrogène de l'hydrazobenzol par le chlore, suffirait à produire une anomalie semblable, par le traitement du corps ainsi constitué par les acides minéraux.

Outre cette recherche théorique, j'ai encore opéré la synthèse de quelques nouveaux composés azoïques, principalement d'un acide monocarboxylé, dont j'énumérerai aussi sommairement les propriétés et la formation.

On ne connaissait jusqu'ici aucun dérivé monochloré ou monobromé de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol, capable de donner par réduction naissance à un dérivé analogue de l'hydrazobenzol. Les dérivés chlorés et bromés de ces corps s'obtenant par la réduction

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 13 p. 1880.
(2) *Idem.*, t. 17, p. 464.
(3) Voir, pour de plus amples détails, les *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 19, pages 1686, 2970, 3022 et 3026.

des nitrochlorobenzols ou nitrobromobenzols (ortho, méta ou para), il est clair, puisque deux molécules du composé nitré sont nécessaires pour la formation d'une molécule du corps azoïque, que deux atomes de l'halogène seront la quantité minimale qui puisse faire partie de la combinaison ainsi formée. Le traitement direct de l'azobenzol par le brome ou le chlore, qui serait le chemin le plus simple pour opérer la synthèse de ces composés monochlorés ou monobromés, n'a, jusqu'à ce moment, donné que des résultats négatifs. Il y a quelques mois pourtant, pendant le cours de mes recherches, M. *Janowsky* (1) est parvenu à obtenir un monobromazobenzol, en traitant une solution d'azobenzol dans l'acide acétique par le brome.

Pour parvenir au composé azoïque monochloré nécessaire pour la synthèse d'un monochlorohydrazobenzol, deux voies particulièrement restaient encore ouvertes à l'expérience, savoir la substitution du radical hydroxyle de l'oxyazobenzol

$$C^6H^5Az^2C^6H^4OH$$

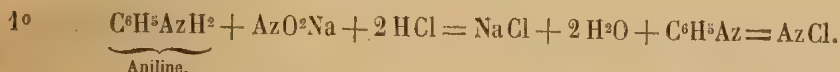
ou du groupe AzH^2 de l'amidoazobenzol

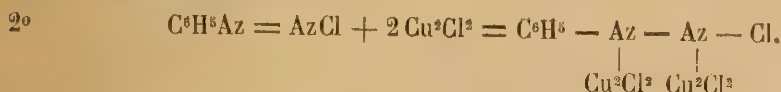
$$C^6H^5Az^2C^6H^4AzH^2$$

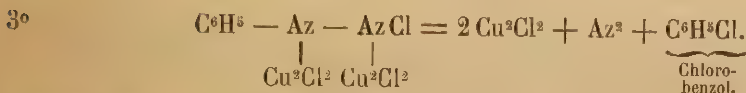
par le chlore. Le premier cas avait déjà été l'objet de recherches de MM. *Kekulé* et *Hidegh* (2) et de M. *Wallack* (3).

Tous les trois espéraient parvenir à un monochlorazobenzol en traitant l'oxyazobenzol par le pentachlorure de phosphore. Le résultat fut négatif, ainsi que celui d'une seconde expérience que je tentai, en faisant agir le même phénol sur le chlorure SO^2Cl^2.

Il restait donc encore à essayer de remplacer par le chlore le groupe AzH^2 de l'amidoazobenbol. Parmi les méthodes générales employées pour substituer le radical AzH^2 des corps aromatiques par le chlore, celle de M. *Sandmeyer* (4) me parut la plus favorable. Elle consiste à chauffer les dérivés diazotés de ces composés avec une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. Il se forme premièrement une combinaison moléculaire instable du corps organique avec le chlorure cuivreux, laquelle, en se décomposant par la chaleur, met en liberté l'azote du composé diazoté. Pour l'aniline, par exemple, le mécanisme de la réaction pourrait être expliqué par les équations suivantes :


1° $$\underbrace{C^6H^5AzH^2}_{\text{Aniline.}} + AzO^2Na + 2\,HCl = NaCl + 2\,H^2O + C^6H^5Az = AzCl.$$


2° $$C^6H^5Az = AzCl + 2\,Cu^2Cl^2 = C^6H^5 - \underset{\displaystyle Cu^2Cl^2}{\underset{|}{Az}} - \underset{\displaystyle Cu^2Cl^2}{\underset{|}{Az}} - Cl.$$


3° $$C^6H^5 - \underset{\displaystyle Cu^2Cl^2}{\underset{|}{Az}} - \underset{\displaystyle Cu^2Cl^2}{\underset{|}{Az}}Cl = 2\,Cu^2Cl^2 + Az^2 + \underbrace{C^6H^5Cl.}_{\text{Chloro-benzol.}}$$

J'opérai donc la diazotation de l'amidoazobenzol, et chauffai le produit reçu, soit le benzolazodiazobenzolchloride,

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4Az = Az - Cl,$$

avec une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. Il se forme ainsi un corps résineux, qui, dissous dans l'alcool à chaud et traité successivement par le charbon animal, donne naissance à de magnifiques cristaux colorés en brun jaune. Ce corps

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 7, p. 124.
(2) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 3, p. 233.
(3) *Idem*, t. 17, p. 395.
(4) *Idem*, t. 17, p. 1633 et 2558.

n'est autre, ainsi que le prouve l'analyse élémentaire, que le produit désiré, soit le *mono-chlorazobenzol* (para)

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4Cl.$$

Ce nouveau dérivé de l'azobenzol cristallise en lamelles brillantes, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzol, et fusibles à 88°,5. Il se laisse sublimer en longues aiguilles jaunes, et est à peine soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

J'ai aussi tenté d'isoler le corps intermédiaire hypothétique formé par la combinaison primaire du chlorure cuivreux avec le composé azoïque. On obtient en mélangeant les solutions acides des deux corps à la température de — 8°, un précipité brunâtre, contenant de fortes doses de cuivre. Celles-ci ne sont pas déterminables quantitativement, à cause du fort degré de décomposition du corps. Au bout de quelques minutes, le chlorazobenzol efflore de la masse brune sous forme d'aiguilles jaunes, et l'azote se dégage, spécialement en chauffant avec l'eau, en laissant un produit brun foncé amorphe comme résidu.

La réduction du chlorazobenzol en monochlorohydrazobenzol (para) a lieu en traitant la solution alcoolique du composé azoïque par le gaz ammoniac et l'hydrogène sulfuré, et en saturant ensuite le tout par l'eau. On obtient de cette manière le *chlorohydrazobenzol*

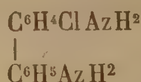
$$C^6H^5AzH — AzHC^6H^4Cl,$$

sous forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 90°. Il est presque insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool et l'éther et s'oxyde au contact de l'air avec une grande rapidité.

Le résultat du traitement de cet intéressant composé par les acides minéraux est entièrement analogue à celui trouvé par MM. *Calm* et *Heumann* pour le dichlorohydrazobenzol. Deux molécules de monochlorohydrazobenzol sont décomposées par l'acide sulfurique en trois nouvelles combinaisons : en monochlorazobenzol, en aniline et en parachloraniline :

$$2\,C^6H^5AzH — AzHC^6H^4Cl = C^6H^5Az = AzC^6H^4Cl + C^6H^5AzH^2 + C^6H^4Cl\,AzH^2.$$

Si l'on opère au contraire d'après la méthode de M. *Schultz*, c'est-à-dire si l'on fait agir l'acide sulfurique sur le composé hydrazoïque monochloré *à l'état naissant*, l'anomalie constatée cesse, et le monochlorohydrazobenzol suit la règle générale des corps aromatiques contenant le groupe AzH — AzH. Le produit de transformation, la monochlorobenzidine



$$\begin{array}{c} C^6H^4Cl\,AzH^2 \\ | \\ C^6H^5AzH^2 \end{array}$$

forme une base très oxydable à l'air et dont on ne peut obtenir à l'état pur que le chlorhydrate. Celui-ci se présente sous forme d'aiguilles incolores, groupées en étoiles. Son chlorure double de platine s'oxyde aussi très rapidement et ne peut pas être employé pour l'analyse.

Les expériences que je viens d'énumérer sommairement prouvent donc que la substitution d'un seul atome d'hydrogène dans l'hydrazobenzol suffit pour excepter le composé ainsi obtenu de la règle générale des corps hydrazoïques, aussitôt que ce dérivé est traité tel quel par les acides. Par contre, cette exception cesse d'avoir lieu si l'action de l'acide s'exerce sur l'hydrazobenzol monochloré à l'état naissant.

Mononitrochlorazobenzol (para) :

$$C^6H^4(AzO^2)Az = AzC^6H^4Cl.$$

Ce corps s'obtient en traitant le chlorazobenzol par l'acide azotique fumant. Il se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Son point de fusion est 132°5.

La constitution des composés azoïques se détermine généralement en opérant leur réduction par le bichlorure d'étain. Celui-ci les scinde, par addition d'hydrogène à chacun des deux atomes d'azote qui lient les noyaux benzoliques entre eux, en deux bases amidées. La réduction du mononitrochlorazobenzol par le bichlorure d'étain donne naissance à deux bases, savoir : à la monochloraniline (para) $C^6H^4ClAzH^2$, et à la phénylènediamine $C^6H^4(AzH^2)^2$ (para). La première de ces bases est formée par la moitié de la molécule où se trouve le chlore, et la phénylènediamine a pour origine le second noyau benzolique. L'un des deux radicaux AzH^2 de ce produit de réduction dérive de l'atome d'azote du groupe azoïque, et le second est formé par la réduction du groupe AzO^2. La position de celui-ci dans le mononitrochlorazobenzol est donc maintenant déterminée, puisque les deux radicaux AzH^2 du diamidobenzol ou phénylènediamine occupent les positions 1 et 4 du noyau benzolique substitué.

La constitution de ce nouveau composé nitrochloré de l'azobenzol peut être écrite comme suit :

Acide monosulfochlorazobenzolique (para) :

$$C^6H^4(SO^3H)Az = AzC^6H^4Cl.$$

On obtient ce composé en dissolvant le chlorazobenzol dans l'acide sulfurique hydraté et en précipitant la solution par l'eau. L'acide se présente ainsi sous forme d'aiguilles brunes, fusibles à 148°, et facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La réduction par le bichlorure d'étain donne naissance à l'acide amidosulfobenzolique (para) et à la chloraniline (para). Cette dissociation prouve que le groupe substituant SO^2OH occupe la même place que le radical AzO^2 du mononitrochlorazobenzol. Cet acide sulfoconjugué possède donc la constitution suivante :

Son *sel de sodium :*

$$C^6H^4ClAz = AzC^6H^4SO^3Na$$

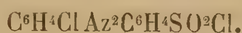
se forme en neutralisant une solution aqueuse de l'acide par la soude. Il est très soluble dans l'eau chaude et l'alcool, mais peu dans l'eau froide, et cristallise en lamelles jaune orange très brillantes.

Le *sel de baryum :*

$$(C^6H^4ClAz = AzC^6H^4SO^3)^2Ba$$

s'obtient par addition de chlorure de baryum à une solution de l'acide. Il se présente sous forme d'aiguilles brillantes, libres d'eau de cristallisation.

En traitant le sel de sodium par le pentachlorure de phosphore, on obtient un corps auquel l'analyse assigne la formule :



$$C^6H^4ClAz^2C^6H^4SO^2Cl.$$

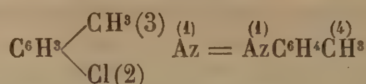
Ce *chloride de l'acide monosulfochlorazobenzolique* cristallise en prismes rouges brillants, solubles dans l'alcool et l'éther. Son point de fusion est à 130°.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans la solution éthérique du chloride, on obtient sous forme de prismes bruns, fusibles à 211°, le *monochlorazobenzolsulfamide :*

$$C^6H^4ClAz^2C^6H^4SO^2AzH^2.$$

Mes recherches sur la substitution du radical AzH^2 des bases aromatiques par le chlore se sont encore étendues à l'amidoazotoluol (para) et à la benzoïazophénylènediamine,

dont le chlorhydrate est connu sous le nom de chrysoïdine. J'ai obtenu avec la première de ces bases un homologue du monochlorazobenzol, un *monochlorazotoluol*



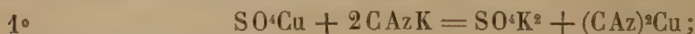
$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3(3) \\ Cl(2) \end{cases} \overset{(1)}{Az} = \overset{(1)}{Az}C^6H^4\overset{(4)}{C}H^3$$

cristallisé en lamelles brunes, fusibles à 97°, et possédant des propriétés identiques à celles du dérivé de l'azobenzol. La chrysoïdine par contre, n'est pas transformable d'après cette méthode en dérivé chloré.

Je me suis ensuite occupé à opérer la synthèse d'un monocyanide de l'azobenzol, dans le but de composer un acide monocarboxylé azoïque. Jusqu'ici, on ne connaissait que des acides azoïques dicarboxylés, par la même cause mentionnée pour les dérivés chlorés.

La synthèse des acides ortho, méta et paraazoïques a lieu par la réduction des dérivés mononitrés de l'acide benzoïque, de sorte que deux groupes de carboxyle sont aussi le plus petit nombre que puisse contenir la molécule de ces acides. La méthode employée pour parvenir au nitrile devant livrer par saponification l'acide monocarboxylé recherché, est aussi semblable à celle que M. Sandmeyer trouva pour opérer la synthèse du cyanobenzol en partant de l'aniline.

Je traitai le diazoazobenzolchloride, obtenu de la même manière que pour la synthèse du monochlorazobenzol, par une solution chauffée de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium. La réaction, dans ce cas, est la suivante :

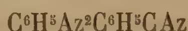


1° $$SO^4Cu + 2\,CAzK = SO^4K^2 + (CAz)^2Cu;$$

2° $$2\,C^6H^5Az^2C^6H^4Az^2Cl + (CAz)^2Cu = Cl^2Cu + 2\,C^6H^5Az = AzC^6H^4(CAz) + 2\,Az^2.$$

La masse ainsi formée présente un mélange de cyanure de cuivre et de cyanide azoïque. Ce dernier se laisse purifier par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation. Dissous dans le benzol, il se sépare de ce véhicule sous forme de courtes aiguilles jaunes, fusibles à 100°,5.

Le *cyanazobenzol* (para) :



$$C^6H^5Az^2C^6H^5CAz$$

est le premier nitrile connu d'un acide azobenzoïque. Saponifié par la potasse caustique, il donne naissance au sel de potassium de l'acide azobenzoïque monocarboxylé (para),

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4COONa.$$

Ce sel cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, exemptes d'eau de cristallisation, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*acide monoazobenzoïque* (para) :

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4COOH$$

s'obtient par neutralisation du sel de potassium obtenu par la saponification du cyanazobenzol. En employant l'acide chlorhydrique, on reçoit un précipité brunâtre. Celui-ci est ensuite dissous dans l'alcool bouillant et cristallise au sein de ce véhicule sous forme de splendides aiguilles brunes, très brillantes. Chauffé à la température de 210°, il se décompose en une masse noirâtre. En outre, il possède comme acide monocarboxylé, le caractère d'un acide monobasique énergique, donnant des sels bien cristallisés.

Le *sel de baryum :*

$$(C^6H^5Az^2C^6H^4COO)^2Ba$$

que j'ai soumis, ainsi que le sel de potassium, à l'analyse, cristallise en aiguilles jaune pâle, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles par contre dans l'alcool.

Distillé avec la chaux hydratée, l'acide monoazobenzoïque se scinde en acide carbonique d'une part et en azophénylène $C^{12}H^8Az^2$ de l'autre.

Par toutes ses propriétés, principalement par sa monobasicité, sa cristallisation, sa solubilité dans l'alcool, l'éther et le benzol, l'acide azobenzoïque monocarboxylé se distingue avec beaucoup de précision des trois acides diazobenzoïques (ortho, méta et para) qui se présentent, ainsi que la plupart de leurs sels, soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallin.

DÉSINFECTION PAR LA CHALEUR

Le rapport annuel, pour 1884, du médecin en chef du *Local Government Board* contenait un mémoire du docteur H. Parsons sur la désinfection par la chaleur. Voici les points principaux de ce document :

Si l'on considère l'application de la chaleur comme moyen de désinfection, plusieurs questions distinctes s'offrent d'elles-mêmes à résoudre. Avant tout, il faut déterminer le degré de chaleur et la durée d'exposition qui sont nécessaires en différentes conditions, telles que l'humidité et la sécheresse, pour détruire avec certitude l'activité des contages des maladies infectieuses.

Nous avons d'abord à déterminer le degré que doit avoir la chaleur pour qu'elle pénètre à travers les objets volumineux et mauvais conducteurs, tels que vêtements et articles de literie, pour la désinfection desquels l'application de la chaleur est spécialement employée.

Nous avons aussi à apprendre si ces articles peuvent être soumis au degré voulu de chaleur sans dommage, car, s'il n'en était pas ainsi, la désinfection présenterait peu d'avantages sur la destruction.

Après avoir donné un *résumé* des résultats obtenus par les expériences connues pour déterminer le degré de chaleur nécessaire pour détruire les contages des maladies infectieuses, depuis celles du docteur Henry, publiées dans le *Philosophical Magazine* de 1831, jusqu'à celles de Koch et de ses collaborateurs (*Mittheilungen aus dem Kaiserlichen Gesund'heisante*, Berlin, 1851), l'auteur fait connaître les résultats d'une série d'expériences qu'il a faites conjointement avec le docteur Klein, qui prépara les matières infectieuses et qui, après les avoir exposées au procédé de désinfection, constata les résultats par inoculation sur des animaux, en même temps qu'on pratiquait dans tous les cas des inoculations de contrôle avec des portions non chauffées des mêmes matières.

Les matières infectieuses employées furent les suivantes :

1° Sang de cochon d'Inde mort d'un anthrax, contenant le bacille anthracique sans spores;

2° Culture pure du bacille anthracique dans du bouillon de lapin, sans spores;

3° Culture du bacille anthracique dans de la gélatine, sans spores;

4° Culture du bacille de la fièvre du porc (pneumo-entérite de cet animal) dans du bouillon de porc;

5° Pus tuberculeux provenant d'un abcès d'un cochon d'Inde qui avait été inoculé avec un tubercule.

Le docteur Klein a montré que la pneumo-entérite infectieuse (fièvre porcine) du porc avait été causée par l'introduction dans le corps de l'animal d'un bacille spécifique. Cette maladie est, chez les porcs, excessivement infectieuse ; le contage se transmet d'un animal à l'autre à travers l'air et persiste dans les locaux infectés en se comportant de la même manière que la variole et la fièvre scarlatine chez les êtres humains. Quoiqu'il ne soit pas transmissible à l'homme, on peut l'inoculer aux rongeurs, bien que ces derniers animaux ne contractent pas l'infection par le véhicule de l'air.

Les expériences sur le pouvoir désinfectant de la chaleur sèche ont été faites, pour la plus grande partie, dans un bain d'air chaud ou dans un bain improvisé de pot à fleur, muni d'un régulateur Bunsen. Les expériences avec la vapeur furent faites dans un cylindre d'étain recouvert de feutre que traversait un courant de vapeur venant d'une bouilloire placée au-dessous.

Pour exposer les matières à la chaleur, on procéda de la manière suivante : on trempa des bandes de flanelle propre dans chacun des fluides infectés, on les fit sécher à l'air, et, après les avoir enveloppées, séparément et sans serrer, d'une feuille simple de papier buvard mince, on les suspendit au centre de l'appareil, en compagnie d'un thermomètre placé de façon que sa boule fût tout près des paquets de matière infectée.

Les expériences avec la chaleur sèche donnèrent les résultats suivants :

Les bacilles de l'anthrax sans spores furent stérilisés par une exposition pendant cinq minutes seulement à une chaleur sèche variant entre 100° et 103°,33 centigrades.

Les cultures avec spores du bacille de l'anthrax, d'autre part, ne perdirent pas leur vitalité après deux heures d'exposition à une température de 104°,44 centigrades; mais elles furent stérilisées après une exposition pendant quatre heures à 104°,44, ou d'une heure à 118°,33 centigrades.

Un lapin inoculé avec du virus de fièvre porcine qui avait été exposé à la chaleur sèche variant entre 100° et 103°,33 centigrades pendant une heure n'éprouva aucune atteinte; mais un autre inoculé avec le même virus, soumis à une semblable chaleur pendant cinq minutes, mourut de la fièvre porcine après dix-neuf jours, le temps ordinaire de la mort après inoculation étant de cinq à huit jours.

Des cochons d'Inde inoculés avec du pus tuberculeux, exposé pendant cinq minutes à la chaleur de 104°,44 centigrades, restèrent indemnes.

Les résultats précédents, au moins quant à l'anthrax, sont bien plus favorables à l'efficacité de la chaleur sèche comme agent désinfectant que ceux de Koch. Il paraît que les spores du bacille anthracique perdent leur vitalité, ou du moins leur qualité pathogénique, après une exposition de quatre heures à une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante, ou d'une heure à une température de 118°,33 centigrades. Les bacilles sans spores de l'anthrax et de la fièvre porcine sont rendus inertes par une exposition pendant une heure à une température de 100° à 103°,33 centigrades, et même une exposition pendant cinq minutes à cette température suffit pour détruire la vitalité des premiers et affaiblir celle des derniers.

Comme on sait qu'aucune des maladies infectieuses pour l'extirpation desquelles on pratique les mesures de désinfection ne dépend de la présence des bacilles à l'état sporophore, on en conclut, autant que le permettent nos connaissances actuelles, que leurs contages ne conservent probablement pas leur activité après une exposition pendant une heure à une chaleur de 104°,44 centigrades.

Dans les expériences faites avec la vapeur d'eau, les résultats furent concluants relativement au pouvoir destructeur de la vapeur à 100° sur tous les contages soumis à son action. Dans un cas seulement, il y eut lieu de douter que la désinfection n'eût pas été complète : ce fut dans celui de spores d'anthrax excessivement résistants qui furent exposés à la vapeur pendant cinq minutes seulement; l'animal eut, après six jours, un gonflement au siège de l'inoculation, mais resta en bon état. D'autre part, les animaux inoculés avec des portions non chauffées de la même matière moururent tous.

Ces résultats sont d'accord avec ceux de Koch, Gaffky et Loffler, et l'on peut considérer comme établi que la pénétration complète d'un objet par la chaleur de la vapeur pendant plus de cinq minutes suffit pour produire une désinfection complète.

Afin d'atteindre les résultats susnommés d'une manière satisfaisante, il n'est pas nécessaire de faire des expériences pour constater le pouvoir désinfectant de la vapeur à haute température ou sous pression, car son efficacité est un fait accepté.

Le docteur Klein a trouvé que l'ébullition dans l'eau pendant une minute seulement suffisait pour rendre inertes les spores du bacille anthracique, bien qu'on sache que

quelques bacilles sporophores non pathogènes ne sont détruits que par une ébullition prolongée ou par une température humide au-dessus du point d'ébullition.

On a fait quelques observations sur la destruction du pou par la chaleur. On a trouvé qu'on pouvait faire éclore parfaitement des œufs de poux en enveloppant étroitement dans de la mousseline un petit morceau du vêtement sur lequel ils avaient été déposés et en portant le tout pendant une semaine ou deux dans une poche chaude. Les essais dans cette voie ne firent découvrir aucun développement dans des œufs de poux soumis pendant une heure à une chaleur sèche de 148°,88, ou de 110° pendant le même temps; il en fut de même pour leur exposition de dix minutes à la vapeur d'eau à 101°,11, ou pour leur séjour pendant cinq minutes dans de l'eau en ébullition. On n'a pas déterminé le maximum de chaleur que peuvent subir impunément les poux ou leurs œufs.

Afin d'assurer la parfaite et certaine désinfection des articles poreux de nature à retenir l'infection, tels que les vêtements et objets de literie, il est nécessaire que la chaleur puisse pénétrer les articles dans toutes les parties à un tel degré et pendant un temps assez long pour que toutes les matières infectieuses existantes soient détruites.

On a remarqué que, dans les objets de literie et les couvertures de laine, l'homme a appliqué les moyens les plus ingénieux pour empêcher le passage de la chaleur d'un côté à l'autre de l'objet. Il n'est donc pas étonnant qu'on éprouve de la difficulté à y faire pénétrer la chaleur, car des couches, même minces, de matières mauvaises conductrices interposent une très forte barrière au passage de la chaleur sèche. On a fait les expériences suivantes pour constater jusqu'à quel point l'enveloppement d'objets infectés dans du papier brouillard ou dans des éprouvettes bourrées de coton (comme dans les expériences du docteur Koch) s'opposait au libre accès de la chaleur sèche jusqu'aux matières enfermées.

On prit deux thermomètres enregistreurs semblables; on enferma la boule de l'un d'eux dans une simple feuille de papier brouillard blanc; celle de l'autre fut mise dans une éprouvette de 22 millimètres de large, de façon à ne pas toucher les côtés, et l'on inséra un tampon de coton de 25 millimètres de profondeur dans le tube autour de la tige du thermomètre. On avait fait préalablement sécher le papier et la laine de coton. On suspendit alors les deux thermomètres avec un autre nu dans un bain d'air chaud. On appliqua la chaleur et l'on fit, chaque demi-heure, la lecture des thermomètres, qui donna les résultats suivants :

Temps écoulé depuis l'allumage.	INDICATIONS LUES DU THERMOMÈTRE A BOULE.		
	Nu — centigrade.	Dans le papier. — centigrade.	Dans l'éprouvette — centigrade.
1/2 heure	72.22	63.88	66.11
1 heure	100.00	89.44	91.11
1 heure 1/2	130.00	100.55	103.88
2 heures	131.11	113.33	114.44
2 heures 1/2	131.11	117.77	117.77

On fit l'expérience suivante avec un thermomètre dont la boule était couverte d'une simple épaisseur de flanelle blanche et placée dans le bain d'air chaud déjà en activité :

Temps écoulé depuis la mise dans le bain d'air chaud.	Thermomètre avec boule nue. — centigrade.	Thermomètre avec boule dans la flanelle. — centigrade.
1/2 heure	118.88	110.55
1 heure	126.66	121.11
1 heure 1/2	130.00	123.33
2 heures	131.11	128.33
2 heures 1/2	131.11	128.88

Des expériences faites avec des articles et des appareils plus grands montrèrent combien il est difficile d'assurer la pénétration de la chaleur sèche de façon suffisante pour

désinfecter l'intérieur d'un objet tel qu'un traversin. On n'y arriva qu'en employant un haut degré de chaleur ou en continuant l'exposition, pendant plusieurs heures, à un degré moindre, la durée compensant l'infériorité de la température.

D'autre part, la chaleur sous forme de vapeur pénètre bien plus rapidement que la chaleur sèche. Ainsi, un thermomètre dans un rouleau de flanelle sèche qu'on place dans un bain d'air chaud à 100° ne marque, après une heure, que 54°,44 centigrades. Le même rouleau étant mis dans le cylindre recevant de la vapeur pendant dix minutes, le thermomètre a marqué 100° centigrades. Des expériences faites sur une grande échelle furent également concluantes. Les causes de la supériorité du pouvoir pénétrant de la chaleur sous forme de vapeur sur celui de l'air chaud paraissent être les suivantes :

1° La grande quantité de chaleur latente existant dans la vapeur se dégage lorsque celle-ci se condense. D'autre part, dans l'air chaud sec, l'évaporation de l'humidité hygroscopique absorbe la chaleur et retarde la venue de la chaleur demandée;

2° La vapeur, dans sa condensation dans l'eau, n'occupe qu'une très petite portion de son premier volume et fait ainsi de la place pour d'autre vapeur. L'air chaud, en se refroidissant, diminue de volume dans une bien moindre proportion;

3° Il se développe de la chaleur lorsqu'on mouille une substance sèche poreuse. Un thermomètre, mis au milieu d'un rouleau de flanelle fortement séché et placé dans le cylindre recevant un courant de vapeur à 100° centigrades, marqua après cinq minutes d'exposition 115° centigrades;

4° La chaleur spécifique de la vapeur est supérieure à celle de l'air;

5° Le pouvoir de diffusion de la vapeur est plus grand que celui de l'air;

6° Effets de la pression.

Si l'on applique de la vapeur sous pression que l'on relâche et qu'on réapplique de temps en temps, de manière à déplacer l'air froid restant dans les interstices de la matière, on a les moyens d'accroître le pouvoir de pénétration de la vapeur.

En vue de constater l'efficacité supérieure de la vapeur, tant dans la destruction des matières infectées que dans la pénétration des corps mauvais conducteurs, on a fait des expériences avec de l'air humide dans l'espoir qu'on pourrait trouver la possibilité d'obtenir les avantages de l'emploi de la vapeur sans en avoir les inconvénients.

Ces expériences se firent, soit en plaçant un vase d'évaporation contenant de l'eau au fond de la chambre à air chaud, soit en amenant dans cette chambre, au moyen d'un tuyau, de la vapeur formée dans un bouilleur séparé.

On essaya de mesurer le degré d'humidité de l'air en suspendant dans la chambre deux thermomètres à maxima disposés côte à côte, dont l'un avait sa boule couverte d'une gaze qui se maintenait humide en trempant dans une fiole d'eau, comme dans le dispositif employé par les météorologistes. Il paraît cependant qu'il n'existe pas de tables ou formules qui indiquent le degré d'humidité de l'air correspondant avec une différence donnée entre les thermomètres à boules sèche et humide à ces températures élevées. Les conditions dans une chambre chauffée sont si différentes de celles qu'on rencontre dans la pratique météorologique, qu'il y a lieu de douter qu'on puisse obtenir de cette manière l'humidité relative de l'air avec quelque grande exactitude. Mais on a trouvé qu'une comparaison à la lecture des thermomètres à boules sèche et humide donne, dans la pratique, une indication utile, quoique grossière, de la sécheresse ou de l'humidité de l'air, bien que les lectures des résultats ne puissent être réduites à une commune mesure.

Les expériences paraissent démontrer, en définitive, que l'humectation de l'air de la chambre chauffée abrège le temps nécessaire à la pénétration de la chaleur dans un objet mauvais conducteur. On peut citer comme exemples les observations suivantes. Elles furent faites dans une chambre en fer chauffée par un fourneau placé au-dessous et munie d'un tuyau qui pouvait introduire de la vapeur :

		Sans vapeur.	Introduction d'un petit jet de vapeur.	Introduction d'un gros jet de vapeur.
Indications maximum des thermomètres suspendus dans la chambre	Boule sèche...	148°.33	148°.55	120°.55
	Boule humide.	63°.33	73°.88	87°.77
Température atteinte dans le milieu de traversins semblables exposés pendant 1 heure dans la chambre chauffée...	....	57°.77	86°.66	98°.33

L'humectation de l'air de la chambre chauffée par une méthode quelconque fut reconnue, en outre, avoir l'avantage de rendre plus égale la distribution de la température dans les différentes parties de la chambre, et de prévenir ainsi le roussissage des articles placés dans son intérieur.

D'autre part, on n'observa pas que la présence de l'humidité en de telles proportions, ou même en proportions plus grandes, accrût l'effet désinfectant à la température employée. Les spores du bacille anthracique conservaient également bien leur vitalité dans l'air chauffé, qu'il fût sec ou humide, et ils causèrent la mort d'un cochon d'Inde après leur exposition pendant une heure à la température de :

Boule sèche, 104°,44 centigrades;
Boule mouillée, 87°,77 centigrades;

tandis que leur exposition pendant cinq minutes à un courant de vapeur à 100° suffit pour les rendre inertes.

Eviter d'endommager les articles soumis à la désinfection par la chaleur est une question pratique très importante, non seulement à cause des objets en eux-mêmes, mais aussi parce que, si leur exposition à la chaleur peut leur faire courir des risques, il est à craindre que, pour éviter cet accident, on ne chauffe pas suffisamment pour assurer leur désinfection complète.

Voici les principaux aspects sous lesquels peuvent se présenter des dommages; ils diffèrent un peu dans le cas de la vapeur de ceux que peut entraîner l'emploi de la chaleur sèche :

1. Roussissage ou décomposition partielle des substances organiques par la chaleur. Cet état se manifeste au commencement par des changements de couleur, de texture, et diminution de résistance.
2. Surchauffage, rendant les matières friables (par chaleur sèche).
3. Fixation des taches, de façon qu'on ne peut plus les faire disparaître par le lavage.
4. Fusion des substances faciles à fondre, telles que la cire et les vernis, et inflammation des allumettes laissées accidentellement dans les poches.
5. Altération dans la couleur, le brillant, etc., des articles teints et parés.
6. Raccourcissement et en même temps feutrage des matières laineuses.
7. Détérioration par excès d'humidité (par la vapeur).

Le roussissage commence à se montrer à différentes températures chez différentes matières, parmi lesquelles la laine blanche est le plus vite atteinte. Il peut surtout arriver, lorsque l'exposition se fait à la chaleur rayonnante. Pour éviter le roussissage, il ne faut pas laisser la chaleur s'élever au-dessus de 121°,11 centigrades, et cette température est même trop forte pour les articles en laine.

A une chaleur de 100° et au-dessus, tant à l'état sec qu'humide, plusieurs sortes de taches sont fixées dans les tissus de façon à ne pouvoir disparaître par le lavage; c'est là un obstacle sérieux à l'emploi de la chaleur pour la désinfection avant le lavage du linge, etc., contaminés par les souillures d'un malade.

La désinfection par la vapeur ne peut pas être appliquée dans le cas du cuir ou des articles qui ne supportent pas l'humidité. Il en résulte un rétrécissement assez prononcé dans les matières textiles, au moins égal à celui que produit un lavage ordinaire. On peut diminuer ce mauvais effet en entourant la chambre d'une enveloppe contenant de la vapeur à haute pression qui surchauffe celle qui est dans l'intérieur du récipient.

Quant aux articles qui peuvent supporter le lavage dans l'eau bouillante, on peut employer ce moyen comme très efficace pour la désinfection, à la condition de prendre de grandes précautions contre la réinfection. Toutefois, il est nécessaire de les tremper préalablement dans l'eau froide pour enlever les plus grosses saletés; cette opération doit être faite sur les linges avant qu'ils sortent de l'endroit infecté.

Les objets qu'on doit spécialement désinfecter par la chaleur sèche ou la vapeur sont ceux qui ne pourraient supporter l'ébullition de l'eau, c'est-à-dire la literie, la flanelle, les tapis, et généralement les vêtements en drap.

Les appareils pour la désinfection par la chaleur peuvent être classés de la manière suivante :

(a) *Par l'air chaud.*

1. Appareil dans lequel la chaleur est appliquée à l'extérieur de la chambre, et dans l'intérieur duquel n'entrent pas les produits de la combustion.
2. Appareil dans lequel les produits chauds de la combustion entrent dans l'intérieur.
3. Appareil chauffé par la vapeur ou par l'eau chaude circulant dans des tuyaux fermés.
4. Appareil dans lequel l'air préalablement chauffé est lancé dans la chambre.

(b) *Par la vapeur.*

5. Par un courant libre de vapeur.
6. Par de la vapeur enfermée dans une chambre à des pressions supérieures à celles de l'atmosphère.

Les conditions les plus importantes que doit remplir un bon appareil de désinfection par la chaleur sont : (*a*) que la température soit uniformément distribuée dans l'intérieur; (*b*) qu'elle puisse être maintenue constante pendant toute la durée de l'opération; et (*c*) qu'on ait une indication assez exacte de celle qui existe dans l'intérieur à tout moment donné. Si ces conditions ne sont pas remplies, on court le risque d'exposer au roussissage les articles exposés à la chaleur ou, dans la crainte d'éviter cet accident, de commettre l'erreur opposée et de ne pas les chauffer suffisamment pour assurer leur désinfection.

Dans les chambres à chaleur sèche, la condition (*a*) est souvent bien loin d'être remplie, car la température varie quelquefois, dans les différentes parties de la chambre, d'une manière notable. C'est principalement le cas dans l'appareil chauffé par l'application directe de la chaleur à la base ou aux côtés de la chambre. La distribution de la température est plus uniforme en proportion lorsque la source de chaleur est éloignée de la chambre et que celle-ci est chauffée plutôt par des courants d'air chaud que par de la chaleur rayonnante.

On observe une différence marquée entre la distribution de la température dans une chambre primitivement chauffée par la chaleur rayonnante et dans celle qui l'est par l'admission de l'air chaud ou de la vapeur. La chaleur rayonnante est plus intense près de sa source et diminue très rapidement à mesure qu'on s'éloigne de ce point. Elle ne contourne pas les coins, et, par suite, les objets placés derrière d'autres sont masqués comme par un écran, excepté lorsque le rayonnement leur arrive d'autres surfaces. Les rayons frappent les parois de la chambre et les objets qui y sont renfermés, de sorte que ceux-ci sont plus fortement chauffés que l'air, qui ne devient chaud secondairement que par son contact avec eux.

D'un autre côté, si l'air déjà chauffé, ou la vapeur, est introduit dans une chambre, la température tend à s'égaliser dans les différentes parties, et les parois de cette chambre ainsi que ses contenus solides ne deviennent pas plus chauds que l'air.

Lorsqu'on a atteint la température voulue dans les chambres chauffées par le gaz, son maintien uniforme exige fort peu d'attention, et cette condition est automatiquement remplie dans les meilleurs appareils au moyen d'un thermo-régulateur. D'autre part, dans les appareils chauffés à la houille ou au coke, la température tend continuellement à varier et ne peut être maintenue uniforme que par la surveillance constante du chauffeur.

Dans les chambres à air chaud, le thermomètre annexé à l'appareil donne assez rarement une indication véritable de la température à l'intérieur; dans certains cas, on constate une erreur qui peut être de 37° centigrades. Cette circonstance est due à ce que le thermomètre est placé, pour des raisons de sécurité et d'accessibilité, dans la partie la plus froide de la chambre, et à ce que sa boule, par mesure de protection, est enfermée dans un tube métallique qui l'empêche de recevoir pleinement la chaleur. On peut surmonter la difficulté en employant, au lieu d'un thermomètre, un pyromètre actionné par un câble métallique traversant l'intérieur de la chambre.

Toutes les conditions ci-dessus mentionnées sont généralement remplies d'une manière satisfaisante dans les appareils chauffés à la vapeur, et ceux-ci, d'après l'opinion du docteur Parsons, sont, non seulement pour cette raison, mais encore parce que l'action de la vapeur est plus certaine et bien plus rapide, tant pour pénétrer les corps mauvais conducteurs que pour détruire les contages, grandement préférables à ceux dans lesquels on emploie la chaleur sèche.

Il est très important que les dispositions de l'appareil, son mode de fonctionnement, ses moyens de déplacement et la manière d'opérer évitent le danger qu'il y aurait à ce que des articles déjà soumis à la désinfection fussent mis en contact avec d'autres qui sont infectés.

La dernière partie du rapport est entièrement consacrée aux descriptions des diverses formes d'appareils en usage pour la désinfection par la chaleur et aux expériences auxquelles on les a soumis pour constater leur efficacité pratique.

(Extrait du journal *Nature*.)

SUR UN NOUVEL ÉLÉMENT CHIMIQUE

Un nouvel élément chimique vient d'être découvert! Les 64 éléments classiques doivent se ranger pour faire place au nouveau venu, qui reçut le nom... Mais c'est justement le nom qui préoccupe maintenant le monde scientifique. Il est incontestable que celui qui découvrit le nouvel élément a le droit de lui donner le nom qu'il lui plaira. Or, il en est deux qui le découvrirent. L'un l'a « pressenti » et même en a décrit à l'avance toutes les propriétés. L'autre l'a découvert. Voici comment la découverte eut lieu :

Le 1er mars, M. Winkler a présenté à l'Académie des sciences de Paris un mémoire sur un nouvel élément qu'il venait de découvrir dans un minerai d'argent dit « Argyrodite ». Ce minerai contient 75 pour 100 d'argent, 18 pour 100 de soufre et des traces de mercure. Mais en analysant ce minerai, Winkler s'apercevait toujours d'une perte qui s'élevait à 7 pour 100. Après de longues et laborieuses expériences, Winkler acquit la conviction que cette perte était due à un nouvel élément chimique auquel il s'empressa de donner le nom de germanium. Cet élément se rapproche de l'antimoine par ses propriétés et de l'arsenic par son aspect. D'autre part, c'est cet élément que M. Mendeleïeff avait désigné sous le nom d'ekasilicium comme devant combler la lacune qui existe dans le système périodique entre l'antimoine et le bismuth.

Le nom de *germanium*, que Winkler a donné au nouvel élément chimique, probablement par opposition à celui de gallium, ne manqua pas de mettre la question sur le terrain de nationalité, et les Français, toujours susceptibles de subtilités de cette sorte, relevèrent le gant. C'est ainsi que M. le docteur Quesneville, dans son *Moniteur scientifique* (juin 1886), rappelle aux lecteurs que, dans la livraison de son journal de juillet 1879, M. Mendeleïeff reproduisait avec additions le Mémoire où il avait annoncé la découverte probable du nouvel élément, dont il décrivait à l'avance les propriétés. M. Quesneville ajoute que ce serait rendre à M. Mendeleïeff un hommage mérité et dû que de donner aux éléments annoncés par lui les noms qu'il leur a donnés lui-même, et il conseille à M. Winkler de donner ce bon exemple et d'abandonner le nom de germanium qui, au surplus, a un goût de terroir trop prononcé et qui pourrait se confondre avec le nom de géranium.

(*Technick*, n° 110.)

ACADÉMIE DE MÉDECINE

L'ACIDE SALICYLIQUE.

Discussion sur l'emploi de l'acide salicylique et de ses dérivés dans les substances alimentaires (1).

(*Séance du 25 janvier* 1887.)

M. le Président : L'ordre du jour appelle la discussion du rapport lu par M. Vallin à la séance du 28 décembre 1886 sur l'emploi de l'acide salicylique et de ses dérivés dans les substances alimentaires. Je prie M. le rapporteur de vouloir bien donner de nouveau lecture des conclusions proposées par la Commission.

M. Vallin, *rapporteur :* Ces conclusions sont les suivantes :

1° Il est établi par l'observation médicale que des doses faibles, mais journalières et prolongées d'acide salicylique ou de ses dérivés, peuvent déterminer des troubles notables de la santé chez certains sujets impressionnables à ce médicament, chez les personnes âgées, chez celles qui n'ont plus l'intégrité parfaite de l'appareil rénal ou des fonctions digestives.

2° En conséquence, l'addition de l'acide salicylique et de ses dérivés, même à doses faibles, dans les aliments solides et liquides, ne saurait être autorisée.

M. le Président : L'Académie est appelée à discuter et à voter successivement ces deux conclusions. La parole est à M. Constantin Paul qui l'a demandée sur la première.

M. Constantin Paul : Messieurs, je vous demande pardon de venir combattre la première conclusion de la Commission, bien qu'elle ait été déjà adoptée deux fois par le Comité consultatif d'hygiène publique. Je viens la combattre parce que la proscription absolue de l'acide salicylique à toutes les doses et dans toutes les substances alimentaires me paraît excessive.

Lorsque le Comité est venu dire pour la première fois : « L'acide salicylique est une substance active, il est à craindre que son usage prolongé, même à petites doses, ne puisse devenir nuisible », j'ai compris ces craintes, tout en ne les partageant pas.

Mais aujourd'hui ce langage n'est plus admissible. Si l'acide salicylique ingéré à petites doses pendant longtemps produit des accidents, on doit les avoir constatés, les avoir caractérisés, et cependant on n'en peut citer de probants.

Le rapport de la commission dit bien (Voir la page 205 du *Moniteur scientifique*) :

« La bibliographie médicale commence à être riche en cas de ce genre. Ici c'est une femme chez qui, à trois reprises différentes, les premières doses d'acide salicylique déterminaient des frissons, de l'œdème des paupières, le gonflement de la face, une sensation de brûlure sur toute l'étendue des téguments, des taches violacées et une éruption bulleuse de la peau et de la muqueuse buccale ; ailleurs on signale de l'urticaire, des éruptions scarlatiniformes, le délire et des troubles nerveux convulsifs, des céphalalgies violentes accompagnées de vomissements. Parfois la dose ingérée n'atteignait pas un gramme. »

Je ferai remarquer qu'il ne s'agit nullement ici de l'ingestion à petites doses longtemps prolongées. Il s'agissait d'abord de malades chez lesquels on donnait l'acide salicylique ou le salicylate de soude à la dose de 1 à 6 grammes par jour, ce qui est tout autre chose.

(1) *Suite.* — Voir *Moniteur scientifique*, 1887, février, p. 203 à 215.

D'autre part, ces faits sont des exceptions, des idiosyncrasies ; car nous administrons tous le salicylate de soude tous les jours à doses semblables et nous ne sommes pas arrêtés par ces accidents ; ce sont des exceptions. Ce n'est donc pas sur ces faits qu'on doit bâtir une règle.

La Commission dit en outre : L'acide salicylique s'élimine par les reins. Si les reins sont malades, l'acide salicylique ne s'élimine plus ; il s'accumule dans l'organisme et peut causer des empoisonnements. Notons que le fait peut être vrai pour des malades qui en prennent de 4 à 8 grammes par jour, mais non pour ceux qui n'en prennent que quelques centigrammes.

M. Brouardel a dit que chez les vieillards l'acide salicylique s'élimine lentement, ainsi que chez les goutteux. Donc, l'acide salicylique est dangereux. Cela est vrai peut-être quand on ingère de grosses doses, mais cela ne prouve pas que les petites doses ne soient pas supportées par les vieillards ou les goutteux.

La Commission dit encore que l'acide salicylique ne tarde pas à troubler la digestion et à produire des dyspepsies. Ici encore il s'agit des doses thérapeutiques. Cela ne me paraît pas bien dangereux, car il est douteux qu'on fasse un usage prolongé d'une substance qui trouble la digestion. On a dit encore que l'acide salicylique est mal supporté par les alcooliques et les cérébraux. J'avoue que je ne suis pas touché par cet argument.

Enfin on a dit que l'acide salicylique était dangereux pour les femmes grosses et leurs enfants. Je ne sache pas qu'on ait montré la fréquence des avortements et des maladies des nouveau-nés par l'usage alimentaire de l'acide salicylique.

« En résumé, dit le rapport, il est établi par l'observation médicale que des doses faibles, mais journalières et prolongées d'acide salicylique, peuvent déterminer des troubles de la santé chez certains sujets impressionnables à ce médicament, chez des personnes âgées, chez celles qui n'ont pas l'intégrité parfaite de l'appareil urinaire ou des fonctions digestives. »

Ce qui précède ne le prouve nullement ; cela prouve uniquement que les doses thérapeutiques ont rencontré des intolérances par idiosyncrasie; ce sont donc, par conséquent, des exceptions.

Au contraire, nous voyons que Kolbe (*Moniteur scientifique*, 1886, novembre, p. 1359), l'inventeur de l'acide salicylique, a pu prendre pendant treize mois, sous forme de vin, de bière ou d'eau gazeuse, 1 gramme de cet acide par jour, sans altérer sa santé. Les expériences du docteur Lehmann ont montré qu'on pouvait prendre chaque jour cinquante centigrammes d'acide salicylique sans inconvénient.

Raynaud et Oulmont ont connu des sujets qui ont pris plusieurs grammes par jour d'acide salicylique pendant des mois sans en ressentir d'inconvénients. J'en pourrais citer beaucoup d'autres.

C'est pour cette raison que je ne trouve pas justifiée la proscription absolue de l'acide salicylique.

L'acide salicylique, à faible dose, permet de conserver sans altération des vins, des bières, des sirops, des jus de fruits, etc., qui sans cela s'altéreraient et fermenteraient, c'est-à-dire s'altéreraient profondément. Si l'on défend de les conserver par l'acide salicylique, ils ne seront pas détruits pour cela, ils seront livrés à la consommation et constitueront de mauvais aliments.

A mon avis, il eût mieux valu les consommer salicylés et non altérés que non salicylés et dénaturés.

Si je comprends l'usage de l'acide salicylique, je comprends très bien qu'on en empêche l'abus.

Nous savons tous qu'il est facile de constater la présence de l'acide salicylique, mais que, si l'analyse qualitative est facile, l'analyse quantitative est difficile. Mais je ne désespère pas qu'on arrive bientôt à le doser.

Il est vrai que dans la bière l'acide salicylique disparaît et que lorsqu'on fait l'analyse on ne trouve plus toute la quantité qu'on en a mis. Mais cet acide qui a disparu est-il encore nuisible ? Cela n'est pas prouvé. Je crois donc, en résumé, que l'on peut con-

server sans danger par l'acide salicylique un grand nombre de substances alimentaires, sans que cela soit dangereux pour l'organisme, et voilà pourquoi je trouve que la conclusion de la Commission qui supprime l'emploi de l'acide salicylique partout et à toutes les doses est excessive.

M. Vallin : L'argument principal de M. Constantin Paul est que jusqu'ici on n'a guère constaté d'accidents survenus par l'usage des aliments salicylés. Je lui demanderai combien de médecins à sa connaissance ont recherché ces accidents ? Lequel de nous a l'habitude, en interrogeant et en explorant ses malades, d'examiner leur urine, leurs boissons, leurs aliments, pour y rechercher la réaction caractéristique de l'acide salicylique ? Bien plus, combien n'y a-t-il pas de médecins qui ne soupçonnent même pas la possibilité de cette influence comme cause de phénomènes morbides ? Si encore les accidents imputables aux aliments salicylés avaient une forme spéciale, caractéristique, ils pourraient éveiller l'attention ; mais s'il s'agit de troubles dyspeptiques ou gastralgiques, par exemple, tant de causes banales peuvent les produire, qu'il est presque impossible à un médecin non prévenu de les attribuer dans un cas donné à l'acide salicylique. Pourquoi pendant si longtemps a-t-on méconnu, pourquoi méconnaît-on encore tous les jours la nature saturnine de certaines anémies, de certains états cachectiques mal déterminés ? C'est que beaucoup d'autres causes que le plomb peuvent expliquer ces désordres de la santé. Là où un premier médecin n'aura vu qu'une anémie simple, un autre découvrira un léger liséré gingival, et réussira à trouver la porte d'entrée du plomb dans l'alimentation.

Ce n'est donc pas un bon argument de dire qu'on n'a que rarement signalé des accidents par l'usage habituel d'aliments salicylés. J'ajouterai que je les redoute beaucoup moins chez les sujets bien portants que chez les valétudinaires, qui presque toujours ignorent qu'ils prennent un médicament avec leurs aliments. Ce qui est bien plus scientifique, c'est de rechercher si des doses faibles d'acide salicylique, directement ingérées et volontairement administrées, peuvent déterminer des accidents chez des personnes n'ayant plus l'intégrité parfaite des organes et des fonctions, mais continuant à vivre de la vie et surtout de l'alimentation communes. Le nombre de ces personnes est considérable, il constitue une part notable de la population. Plusieurs des membres de la Commission ont observé des faits analogues. Un de nos collègues nous a cité le cas d'un éminent académicien, goutteux et rhumatisant, chez qui des doses très faibles de salicylate de soude déterminent une dyspepsie et une gastralgie telles qu'on a été obligé de renoncer chez lui à l'emploi de cette médication. Le jour où l'attention de tous les médecins sera fixée sur ce point, les cas se multiplieront ; on les trouvera, parce qu'on les cherchera. De même, le jour où toute la population d'un pays sera exposée à ingérer, à chaque repas et sans le savoir, de l'acide salicylique avec ses aliments, les cas d'intolérance deviendront certainement beaucoup moins exceptionnels qu'ils ne le paraissent aujourd'hui.

Sans doute, au premier abord, c'est une idée séduisante de tolérer le salicylage à doses très faibles, comme le demande M. Constantin Paul, et de fixer un maximum, sauf à le proscrire rigoureusement si, plus tard, l'expérience montre qu'il s'est produit des accidents. Non seulement il est impossible de retirer une tolérance, une fois qu'elle est établie ; non seulement le contrôle des doses par l'analyse quantitative est très difficile ; mais, comme nous l'avons déjà dit dans notre rapport, si on tolère de faibles doses, on peut être certain qu'immédiatement tous les aliments, toutes les boissons fermentescibles seront salicylés. La tolérance sera un encouragement tacite donné par l'administration ; en outre, la concurrence ne permettra pas à un industriel de se priver du bénéfice de l'acide salicylique, parce qu'il est bien plus économique et plus facile de verser dans un hectolitre de vin ou de bière 10 grammes d'acide salycilique, coûtant 20 centimes, que de s'astreindre à des soins de propreté, à une surveillance incessante, au choix scrupuleux des matières premières.

Oui, il faut empêcher nos aliments et nos boissons de se corrompre ; mais il y a pour

cela d'autres moyens que l'addition de drogues et de médicaments. La levure contient, outre le ferment alcoolique, des ferments de putréfaction qui altèrent les liquides ; mais M. Pasteur n'a-t-il pas montré comment on pouvait régulariser la fermentation de la bière en cultivant des levures pures de tout ferment dangereux et inutile? Ceux d'entre nous qui ont assisté au Congrès de Copenhague en 1884 (et je fais appel aux souvenirs de M. Constantin Paul qui était des nôtres) ont été témoins de l'ovation faite à M. Pasteur par l'un des plus grands brasseurs de l'Europe du Nord, qui disait devoir une partie de sa fortune à cette *pasteurisation* de la bière. Le chauffage des vins est aussi un moyen de prévenir leur altération et leurs maladies. C'est dans cette voie qu'il faut perfectionner la fabrication des boissons alimentaires, et non dans l'addition pure et simple de substances dangereuses ou suspectes.

Les membres de l'Académie de médecine ne sauraient être moins soucieux des intérêts de l'hygiène que les industriels eux-mêmes ne le sont des intérêts de leur commerce. Nous avons dit que le Congrès de brasseurs, de chimistes industriels, d'hygiénistes, réuni à Nuremberg, au mois d'août 1885, avait, à l'unanimité moins une voix, celle du rapporteur, répudié l'emploi de l'acide salicylique dans la fabrication de la bière. Plusieurs brasseurs français, dont j'ai reçu des lettres personnelles, déclarent que cet acide ne leur semble nullement indispensable dans la préparation de leurs bières, qu'ils n'en ont jamais fait usage; j'ai des motifs sérieux pour ne pas mettre en doute leurs assertions. La même déclaration est faite par le syndicat général des marchands de vin. Le maintien de la prohibition ne semble donc pas capable de compromettre en France l'industrie nationale du vin et de la bière, et l'Académie, à qui l'on demande d'engager sa responsabilité dans une question qui intéresse la santé publique, restera dans son rôle en répondant que les boissons et les aliments ne doivent être ni sophistiqués ni drogués.

M. Constantin Paul : Je répondrai à M. Vallin que je suis d'accord avec lui pour préférer à la conservation par l'acide salicylique le bon choix des matières premières et une préparation soignée qui les mettent à l'abri des altérations; que les procédés pasteuriens du chauffage, par exemple, sont une excellente chose. Je sais aussi que la grande industrie française fabrique très bien et de très bons produits qui sont préférables à ceux que l'on conserve par l'acide salicylique. Mais les faits présentés par M. Vallin ne prouvent pas que l'usage prolongé des petites doses ait produit des accidents, et qu'il n'y a pas intérêt à conserver par l'acide salicylique des produits altérables.

Les seuls accidents de dyspepsie qu'on attribue à l'acide salicylique ne sont pas démontrés et ne me paraissent pas à redouter. Ils en arrêteraient la consommation. Il y a eu à Paris un restaurateur qui donnait à ses clients de l'eau de Seltz presque gratis : les consommateurs n'ont pas tardé à être pris de gastralgie. Ils ne sont plus retournés dans ce restaurant et il n'a pas tardé à faire faillite.

M. Vallin : Notre collègue pense que si les aliments salicylés produisaient quelques troubles de la santé, les consommateurs s'en seraient aperçus et auraient déjà renoncé à en faire usage. L'exemple du passé ne permet pas de compter beaucoup là-dessus, et les populations sur lesquelles ont sévi pendant longtemps les épidémies de coliques du Poitou ou de Normandie n'avaient pas renoncé pour cela à faire usage de cidre, de vin ou de boissons contaminés par le plomb.

M. C. Paul insiste sur ce fait que les accidents que j'ai mentionnés dans mon rapport ont été observés, non à la suite d'ingestion d'aliments salicylés, mais après l'administration de doses thérapeutiques. Ces dernières étaient parfois inférieures à 1 gramme d'acide salicylique ou de salicylate de soude ; il ne me semble donc pas que la différence soit sensible, au point de vue de la physiologie pathologique.

Il n'est pas douteux que si l'on avait continué, chez ces personnes, des doses faibles mais prolongées d'acide salicylique dans les aliments ou dans des potions, il importe peu, les accidents auraient encore été plus sérieux et plus persistants. Le rapport donne d'ailleurs en note, après chacun des exemples énumérés, l'indication des sources où ces

faits sont exposés avec détail; je citerai en particulier la thèse de M. Balette, en 1883 (*De l'action du salicylate de soude sur l'utérus*), où un certain nombre de faits observés dans les hôpitaux de Paris et de l'étranger semblent prouver que l'acide salicylique peut être dangereux chez les femmes enceintes. Quant à l'intolérance pour l'acide salicylique de certains malades dont les reins n'éliminent pas ou dont les fonctions digestives sont troublées, je laisse à nos collègues de la Commission le soin de faire connaître les cas qu'il ont observés et dont ils nous ont cité de curieux exemples.

M. Constantin Paul croit que les aliments et les boissons auxquels on ne pourra plus ajouter de l'acide salicylique ne disparaîtront pas de la consommation, qu'il vaudrait encore mieux les consommer salicylés que gâtés et putréfiés. Je ne voudrais pas insister sur un argument dont on a un peu abusé : comment faisait-on avant la découverte de l'acide salicylique? Je doute que le public consente à faire usage d'aliments décomposés, et je crois qu'il est plus facile aux consommateurs de reconnaître si des matières alimentaires sont en voie de fermentation, que de distinguer, par leur effet sur la santé, s'ils contiennent ou non de l'acide salicylique. La surveillance de nos marchés ne permettrait pas d'ailleurs l'introduction d'aliments ou de boissons avariés dans notre alimentation. Il est enfin bien d'autres moyens que l'acide salicylique d'assurer la bonne conservation des denrées et des boissons, auxquels il ne doit pas être permis d'ajouter des médicaments dangereux ou suspects.

M. Brouardel : Je demande à ajouter quelques mots aux considérations si convaincantes que M. Vallin vient de présenter à l'appui de son remarquable rapport. Notre excellent collègue a dit, en ce qui concerne les accidents constatés à la suite de l'ingestion d'acide salicylique ou de ses dérivés, qu'il n'avait pas d'observations personnelles sur ce sujet et qu'il laissait volontiers la parole à ceux de ses collègues qui pourraient ne pas se trouver dans le même cas. C'est précisément en m'appuyant sur des observations qui me sont personnelles que je désire entretenir l'Académie des dangers si bien signalés dans le rapport et qui commandent, suivant moi, l'adoption des conclusions proposées.

Lorsque, en clinique, nous administrons de l'acide salicylique à nos malades, nous le savons, et si des accidents se produisent, nous en trouvons facilement la cause ; mais peut-il en être ainsi lorsque l'acide salicylique a été ingéré avec les aliments usuels, solides ou liquides, sans que la personne ou le médecin en soient informés? Assurément non, d'autant que l'acide salicylique peut ne pas être éliminé par les urines, par suite non révélé par le perchlorure de fer, et que les accidents qu'il détermine ressemblent aux troubles cérébraux ou aux troubles gastro-intestinaux de tout ordre. Mon attention ayant été appelée sur ce point dans ces dernières années, j'ai pu constater nettement trois cas de ces accidents, avec MM. Armand Siredey, Barth, lorsqu'ils étaient mes internes, chez des jeunes filles non albuminuriques. Chez une jeune fille de 19 ans, à la suite de l'ingestion de deux doses de 20 centigrammes de salicylate de soude, il y eut des accidents très sérieux ; or, ces accidents seraient restés incompréhensibles, je l'affirme, si nous n'avions su avoir administré ce médicament.

Que se passe-t-il donc d'ailleurs chez les individus dont la santé est considérée par les membres de la Commission comme étant plus particulièrement exposée à courir des dangers, c'est-à-dire chez les personnes âgées, chez celles qui n'ont pas l'intégrité parfaite de l'appareil rénal ou des fonctions digestives, chez les athéromateux? M. Bouchard a fait à cet égard des expériences que j'ai moi-même répétées et que je puis résumer dans les termes suivants :

Si l'on administre chaque jour une même dose assez faible d'acide salicylique, soit 0 gr. 20 par exemple, à un jeune homme de 20 ans, à un homme de 50 ans et à un vieillard de 70 ans, et qu'on examine leurs urines, la réaction caractéristique de l'acide salicylique n'apparaîtra pas dans les urines du premier, parce que l'acide a été transformé au fur et à mesure dans le sein de son économie ; il en sera souvent ainsi chez le second, mais nullement pour le troisième. L'acide se retrouvera dans ses urines ou quatre jours

après l'ingestion et même suivra la suppression du médicament. Si la dose est alors continuée pendant quelque temps, il est évident que, par suite de l'élimination lente des reins, l'acide salicylique s'accumulera dans l'économie. Ne doit-on donc pas admettre que, chez des sujets dont les reins sont altérés, cette accumulation peut et doit produire des accidents graves ? Et ces accidents, je l'ai déjà dit, il nous est impossible d'en reconnaître la cause exacte, tant ils ressemblent à ceux que l'on constate dans les troubles cérébraux ou gastro-intestinaux ! Notre diagnostic s'égare forcément le plus souvent en pareil cas. J'incline à croire d'ailleurs que le mal est plus fréquent qu'on ne le croit. Mes collaborateurs et moi, avons fait, à la Morgue, plus de 300 autopsies de mort subite depuis dix ans. Dans plus de la moitié de ces cas, la mort avait pour cause l'artério-sclérose, et souvent c'étaient les lésions rénales qui existent dans cette maladie qui avaient déterminé la mort subite, en empêchant l'élimination des boissons alcooliques et parfois même des médicaments ingérés. Les accidents observés pendant la vie, coma, convulsions, céphalalgie, avaient provoqué l'enquête. Je ne dis pas que l'acide salicylique ait causé la mort de ces personnes ; mais je ne puis croire que pour elles l'ingestion de cette substance eût été inoffensive, et je le crois d'autant moins qu'il suffit parfois chez ces sujets d'un léger excès, d'une bouteille de champagne, pour déterminer la mort. Il va sans dire toutefois que je ne veux pas proscrire le champagne pour cela.

M. Constantin Paul : Ce serait cependant la conclusion logique.

M. Brouardel : Nullement, parce que l'on sait ce que l'on fait quand on avale une bouteille de champagne, tandis qu'on ignore si les aliments qu'on prend contiennent de l'acide salicylique.

Le danger, c'est la clandestinité.

Certains esprits avaient pensé qu'on pourrait admettre une tolérance pour le salicylage, aussi faible que possible ; mais la Commission n'a pas tardé à voir qu'il était impossible de faire cette concession. Supposons, par exemple, un homme du Nord qui boira une ou deux bouteilles de bière par jour.

M. Dujardin-Beaumetz : Vous voulez dire dix bouteilles, ce qui est plus conforme à la réalité.

M. Brouardel : Raisonnons d'après les quantités les plus faibles. Eh bien, cet homme ne sera jamais sûr de ne prendre qu'une dose modérée d'acide salicylique. Cette dose s'ajoutera à celles que renferment tous ses autres aliments, si bien qu'à la fin de sa journée il aura facilement absorbé 1 ou 2 grammes de cette substance. Tous les aliments, solides et liquides, pouvant être salicylés, il est impossible d'admettre une dose maxima pour chacun d'eux. Peut-on, comme on l'a demandé, exiger une étiquette indiquant la quantité d'acide salicylique contenue ? mais l'aliment salicylé n'aura plus d'étiquette lorsqu'il sera apporté sur la table du consommateur ou sur le comptoir !

On nous reproche enfin de ne pas apporter assez d'observations prouvant l'influence fâcheuse de l'ingestion journalière de faibles doses d'acide salicylique ou de ses dérivés. La raison en est que ces accidents restent ignorés ; ils n'ont rien de spécifique dans leur symptomatologie, et, chez les plus exposés, l'acide salicylique n'est pas éliminé par les reins ; par suite, il ne peut être décelé. Qu'on n'oublie pas d'ailleurs qu'il se vend actuellement 50,000 kilogrammes d'acide salicylique chaque année, qui sont employés à la conservation des substances alimentaires. Il y a donc là un réel danger contre lequel l'Académie doit protester, en adoptant les conclusions de sa Commission.

M. le Président : Je mets aux voix la première conclusion.

M. Féréol : Malgré la très pressante et très intéressante argumentation de M. Brouardel, il me semble difficile d'admettre que la preuve soit faite de la nocuité de l'acide salicylique aux doses dont se sert l'industrie pour la conservation des denrées alimentaires. Je partage à cet égard les scrupules de M. Constantin Paul, et je me demande si l'Académie peut et doit s'associer à la première conclusion du rapport, à savoir que l'observation médicale a démontré que l'acide salicylique pouvait être nuisible à ces doses. Il

n'y a à cet égard que des présomptions. La preuve n'est pas faite. On pourrait donc renvoyer la rédaction de cette première conclusion à la Commission, afin de la mettre plus en rapport avec l'état de nos connaissances à l'heure actuelle.

— A l'unanimité des membres présents, moins trois voix, l'Académie adopte la première conclusion.

M. VALLIN, *rapporteur*, relit la deuxième conclusion.

M. LARREY : Pourquoi ne pas faire qu'une seule conclusion ?

M. VALLIN, *rapporteur :* La seconde est la conséquence pratique de la première.

M. BOUCHARDAT : Je demande que l'on ajoute le mot : « condiments » dans cette conclusion.

M. VALLIN, *rapporteur :* Il est implicitement compris dans le terme général d'aliments. Nous avons voulu viser tous les produits qui renferment de l'acide salicylique et qui servent pour l'alimentation ; cela comprend les condiments, les conserves, et, parmi celles ci, les conserves de jus de tomates qui en contiennent souvent une notable quantité.

— La deuxième conclusion, mise aux voix, est adoptée.

En conséquence, l'Académie a émis l'avis suivant :

« 1° *Il est établi par l'observation médicale que des doses faibles mais journalières et prolongées d'acide salicylique ou de ses dérivés peuvent déterminer des troubles notables de la santé chez certains sujets impressionnables à ce médicament, chez les personnes âgées, chez celles qui n'ont plus l'intégrité parfaite de l'appareil rénal ou des fonctions digestives.*

« 2° *En conséquence, l'addition de l'acide salicylique et de ses dérivés, même à doses faibles dans les aliments solides et liquides, ne saurait être autorisée.* »

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 17 janvier. — En tête du *Compte rendu* se trouvent les discours prononcés aux obsèques de M. Paul Bert, par M. Janssen, au nom de l'Académie des sciences ; par M. A. Chauveau, au nom de la Société de biologie.

— Observations des petites planètes, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris, pendant le troisième trimestre de l'année 1886. Communiquées par M. MOUCHEZ.

— Étude de la flexion horizontale de la lunette du cercle méridien Bischoffeim, de l'Observatoire de Paris ; par MM. LOEWY, LEVEAU et HENRI RENAN. (Note lue par M. Renan.)

— Sur la statistique solaire de l'année 1886. Note de M. R. WOLF.

— M. MAUMENÉ prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats aux prix de chimie qu'elle décerne, et transmet une analyse manuscrite de ses travaux. (Renvoi au concours Lacaze.)

— M. MANNHEIM prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de géométrie, par le décès de M. Laguerre.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : un ouvrage de M. Germain Sée, portant pour titre : « Du régime alimentaire. Traitement hygiénique des malades. »

— Remerciements de MM. A. COLSON et L. QUELET, pour les récompenses dont leurs travaux ont été l'objet.

— M. Em. Barbier remercie également l'Académie, qui lui a décerné le prix Francœur dans la dernière séance publique.

— Sur les accélérations des points d'un système invariable en mouvement, par M. Ph. Gilbert.

— Sur les lois de l'absorption de la lumière dans les cristaux et sur une méthode nouvelle permettant de distinguer dans un cristal certaines bandes d'absorption appartenant à des corps différents. Note de M. Henri Becquerel.

— Chaleur de formation de quelques alcoolates de soude. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

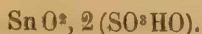
— Sur quelques combinaisons du bioxyde d'étain. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray :

« On sait que l'acide sulfurique dissout avec une facilité plus ou moins grande les hydrates de bioxyde d'étain de diverses provenances, en donnant une liqueur soluble dans l'eau et dans l'alcool; je me propose d'examiner dans cette note les produits de cette réaction qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici.

« I. L'acide stannique gélatineux qui provient de la décomposition du bichlorure par un alcali se dissout très facilement à chaud dans l'acide sulfurique étendu de 8 ou 10 fois son volume d'eau; on obtient une liqueur limpide qui, évaporée par ébullition, commence à déposer, quand l'acide ne retient plus que 3 à 4 volumes d'eau, de petites aiguilles incolores et transparentes groupées comme les rayons d'un éventail entr'ouvert; si l'on sépare ces aiguilles, puis qu'on pousse l'évaporation plus loin, on voit se former de belles lames rhomboïdales ou des petits rhomboèdres transparents très voisins d'un cube; la liqueur encore plus concentrée dépose des cristaux plus épais et de figure plus complexe; ils dérivent d'un prisme hexagonal dont deux faces parallèles sont très développées, et dont les bases sont surmontées par des pointements. La composition de ces divers cristaux conduit à leur attribuer la formule $SnO^2, 2(SO^3HO)$.

« L'acide stannique gélatineux précédent est très soluble dans l'ammoniaque, et la solution évaporée à l'air laisse une masse vitreuse, dure, de l'hydrate $SnO^2, 2HO$; celle-ci finement pulvérisée décrépite quand on la chauffe avec un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfuriqne, et ne tarde pas à se dissoudre en totalité. La liqueus évaporée à chaud commence, au bout de quelque temps, à déposer des rhomboèdres transparents voisins du cube, puis un peu plus tard des lames hexagonales et des cristaux prismatiques tout semblables à ceux qui ont été décrits plus haut. On les débarrasse aisément de la liqueur mère en les abandonnant quelque temps dans une atmosphère bien sèche sur des plaques de porcelaine; ils contiennent $SnO^2, 2(SO^3HO)$.

« L'acide métastannique pulvérulent, qui provient de l'action de l'étain sur l'acide azotique, se dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu du double de son volume d'eau, mais plus lentement que les variétés de bioxyde d'étain qui précèdent; la liqueur convenablement évaporée dépose des lames transparentes et minces, ayant tantôt la forme d'un losange, tantôt celle d'un hexagone régulier; puis, quand l'acide devient très concentré, les petits prismes épais et courts terminés par les pointements commencent à apparaître : ces divers cristaux renferment encore :



$$SnO^2, 2(SO^3HO).$$

« Le même composé prend aussi naissance et dans les mêmes circonstances quand on emploie de l'acide métastannique obtenu en décomposant un métastannate alcalin par un acide, et séchant à la température ordinaire le précipité bien lavé.

« Le bioxyde d'étain anhydre préparé en maintenant au rouge vif pendant quelques minutes l'un quelconque de ses hydrates n'est plus attaqué par l'acide sulfurique qu'avec une extrême lenteur; il s'en dissout cependant quand on le chauffe avec cet acide à une température voisine de son point d'ébullition et pendant longtemps; la dissolution évaporée donne naissance au même produit. »

— Action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre en dissolution. Note de M. J.-B. Senderens, présentée par M. Troost.

« L'action du soufre sur le nitrate d'argent a déjà été étudiée par M. Filhol et par moi, elle n'est complète que pour des dissolutions étendues et à 100°.

« La réduction du nitrate d'argent dissous par le sélénium et le tellure se produit à la température ordinaire; elle est lente, mais complète.

« Le soufre et le sélénium n'agissent pas sur les solutions de nitrate de cuivre; le tellure, au contraire, les réduit à chaud, mais cette réduction est limitée.

« L'action de l'arsenic et du phosphore sur les solutions de nitrate d'argent avait déjà été signalée : M. Personne a annoncé que le phosphore rouge réduit, soit à froid, soit à chaud, la solution de nitrate d'argent ; cependant quelques chimistes admettent que le phosphore donne naissance à un phosphure d'argent. De même M. Descamps pense qu'avec l'arsenic il se forme de l'arséniure d'argent. Cela ne me paraît pas exact.

« L'action du chlore, du brome et de l'iode sur le nitrate d'argent dissous avait été observée par quelques chimistes qui employaient ces métalloïdes en solution alcoolique ou aqueuse. J'ai constaté la décomposition de ce sel dissous par l'iode solide et par le chlore gazeux, à l'abri de la lumière. J'ai observé que, même à froid, cette décomposition est plus complète qu'on ne l'admet et qu'au lieu d'un chlorate ou d'un iodate d'argent il se forme en réalité de l'acide chlorique et de l'acide iodique libres.

« Mes expériences relatives à l'action du brome sur les solutions de nitrate d'argent n'ont fait que confirmer les résultats obtenus par J. Spiller et Schœnbein. »

— Sur la composition du grain d'amidon. Note de M. Em. Bourquelot.

« Dans une note précédente, voir le numéro de février, séance du 3 janvier, page 233, l'auteur a établi que la présence de la diastase dans la salive facilitait l'action hydratante de celle-ci sur le grain d'amidon ; dans la note d'aujourd'hui, il étudie ce qui se passe, lorsque pour une température déterminée, on fait varier le temps pendant lequel a lieu la réaction.

« Les points principaux de cette note sont relatifs à l'action de l'eau aux températures supérieures à 54°.

« Il ressort des résultats observés que la proportion de matière amylacée hydratée au bout de cinq heures ne s'est pas sensiblement accrue au bout de 20 et même 30 heures, et que la température seule a eu de l'influence sur cette hydratation. « Ainsi, comme dit l'auteur, l'action hydratante de l'eau sur le grain d'amidon est fonction de la température, sans être fonction du temps.

« Si maintenant on réfléchit qu'en général pour toute réaction effectuée sur une seule espèce chimique organique, et qu'en particulier pour toutes les hydratations, les quantités de produits formés sont proportionnelles au temps ou tout au moins en rapport avec le temps, on se trouve conduit à émettre l'opinion suivante : *Le grain d'amidon n'est formé ni d'une espèce ni de deux espèces chimiques* (granulose et amylose), *comme on l'a pensé jusqu'à présent, mais d'un nombre plus considérable d'hydrates de carbone.*

« Peut-être ces hydrates de carbone sont-ils identiques à l'origine et ne deviennent-ils différents qu'en vieillissant, par exemple par polymérisation. En tout cas, ils opposent une résistance différente aux actions hydratantes, et c'est par là qu'ils se distinguent les uns des autres.

« Remarquons, en terminant, que certains physiologistes ont émis une manière de voir analogue, relativement à la paroi cellulaire épaissie des végétaux. Cette paroi serait composée de plusieurs celluloses présentant dans leurs propriétés des divergences que l'on ne peut expliquer par de simples différences physiques. »

— Sur le corps plastidogène ou prétendu cœur des échinodermes. Note de M. Edmond Perrier.

— Sur des parasites nouveaux des daphnies. Note de M. R. Moniez.

— Sur quelques crustacés parasites des phallusies. Note de M. Paul Gourret, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur l'entrée de l'herbier de de Lamarck, au Muséum d'histoire naturelle, par M. Ed. Bureau.

« Les galeries de botanique du Muséum contenaient déjà, pour l'histoire de la science des végétaux, des documents incomparables. Il nous suffira de citer les herbiers de Sébastien Vaillant, de Tournefort, l'herbier des de Jussieu, ceux de Bonpland, de Michaux, de Montagne, etc., pour donner l'idée des richesses scientifiques qui, tous les jours, y sont accessibles aux travailleurs. Un seul, parmi les grands herbiers historiques formés dans notre pays, nous manquait : celui de de Lamarck, contenant tous les types de la *Flore française* et du *Synopsis plantarum* de de Lamarck et de Candolle, de la partie botanique de l'*Encyclopédie méthodique* et de *l'Illustration des genres de plantes décrits dans l'Encyclopédie*. J'ai la satisfaction d'annoncer à l'Académie qu'après être resté plus de cinquante ans à l'étranger, l'herbier de de Lamarck vient d'entrer au Muséum d'histoire naturelle.

« Il est assez difficile aujourd'hui de savoir exactement à quelle date cet herbier est sorti de France. De Lamarck, d'après les souvenirs de M. Chevreul, habitait l'appartement occupé autrefois par Buffon et aujourd'hui par M. de Quatrefages, dans la maison qui porte le nº 2 de la rue de Buffon actuelle. C'est là qu'il s'éteignit à l'âge de 85 ans, le 19 décembre 1829. Père de sept enfants, dont quatre vivaient encore, il avait perdu son mince patrimoine dans des spéculations hasardeuses. Depuis plusieurs années, il était aveugle et n'avait plus pour vivre que le modique traitement de sa chaire. Après sa mort, sa famille se trouva dans un véritable dénûment.

« Pour améliorer cette situation, l'assemblée des professeurs-administrateurs du Muséum fit tout ce qu'il était possible de faire : à l'unanimité, elle demanda au ministre de l'intérieur la réversion de la pension de de Lamarck sur la tête de sa fille aînée, et elle désigna la cadette, Mlle Cornélie de Lamarck, pour remplir un emploi devenu vacant dans le laboratoire de botanique ; mais la famille de de Lamarck dut cesser d'habiter le Muséum, Est-ce alors que l'herbier fut vendu ? L'avait-il été du vivant de de Lamarck comme le fut sa collection de coquilles ? C'est ce que nous n'avons pu encore éclaircir. Il est probable que, de Lamarck étant depuis longtemps professeur de zoologie, on n'attacha pas à ce moment à son herbier l'importance qu'il a en réalité. C'est ce qui peut expliquer comment on le laissa sortir de France. Cet herbier fut acheté par M. Rœper, professeur de botanique à l'Université de Rostock (grand-duché de Mecklembourg-Schwerin), qui l'intercala dans le sien. Rœper mourut le 17 mars 1885, à l'âge de 85 ans. J'écrivis aussitôt à ses héritiers pour savoir s'ils consentiraient à disjoindre l'herbier de de Lamarck des autres collections et à le céder à la France ; mais j'appris bientôt que l'herbier de Rœper tout entier était acquis par le gouvernement du Mecklembourg pour l'institut botanique de Rostock. J'avais donc perdu tout espoir de voir l'herbier de de Lamarck rentrer jamais dans notre pays, lorsque, le 18 mai 1886, je reçus une lettre de M. le professeur Gœbel, successeur de Rœper à l'Université de Rostock, par laquelle il me faisait savoir que, cette Université ayant besoin de quelques fonds pour l'amélioration de son jardin botanique, et l'herbier de de Lamarck n'étant pas d'une grande utilité pour un établissement qui ne pouvait prétendre à réunir des collections considérables, il avait proposé à son gouvernement de séparer de l'herbier général de l'Université cet herbier historique et d'en offrir l'acquisition à quelqu'un des grands musées botaniques de l'Europe. Cette proposition ayant été acceptée, il s'adressait d'abord au Muséum de Paris, pour lequel l'herbier de de Lamarck avait un intérêt particulier. S'il y avait refus de la France, l'offre serait faite à Londres ou à Berlin.

« Je m'empressai de communiquer cette lettre à M. le directeur du Muséum, puis, d'après son avis, à M. le directeur de l'enseignement supérieur, qui me donna des instructions pour poursuivre l'affaire. A la fin de juillet, tout était conclu. Le ministère venait largement en aide au Muséum pour un achat qui n'avait pu entrer dans les prévisions ordinaires du budget de notre établissement national. M. Liard avait vu de suite l'importance de l'offre qui était faite à notre pays : c'est à sa clairvoyance et à sa déci-

sion que le succès des négociations est dû; les botanistes devront lui en être vivement reconnaissants.

« Il restait à achever l'extraction de l'herbier de de Lamarck, intercalé, comme je l'ai dit, dans l'herbier de Rœper. Ce travail de séparation n'a pas demandé moins de cinq mois. Aujourd'hui, l'herbier de de Lamarck est au Muséum. Il a fallu, pour le contenir pendant le voyage, vingt et une caisses volumineuses. Le nombre des espèces dépasse 10,000. La conservation des échantillons est parfaite. Non seulement les étiquettes sont de la main de de Lamarck, mais les descriptions manuscrites et les dessins de l'éminent naturaliste y sont nombreux. Il est évident, d'après les dates relevées, que de Lamarck s'est occupé de son herbier et l'a tenu au courant jusqu'au moment où il a perdu la vue. Il est évident aussi que l'herbier a servi même aux continuateurs de l'*Encyclopédie*: on y trouve des notes manuscrites de Poiret et des indications de la main de de Lamarck destinées à ses collaborateurs. Les types décrits dans le *Dictionnaire de botanique*, de l'*Encyclopédie* sont signalés par l'abréviation *Dict.*, ceux figurés dans l'*Illustration*, par l'abréviation *Ill.*, et ces indications sont de l'écriture de de Lamarck, ce qui donne aux échantillons types une authenticité indiscutable.

« L'herbier, outre les types des publications de de Lamarck, renferme ceux des ouvrages de divers botanistes: nous pouvons citer, par exemple, les types de l'*Enumeratio plantarum* de Vahl et de la monographie des *Juncus* de Bucheneau.

« Beaucoup de plantes proviennent de collecteurs dont il n'y avait à peu près rien, ou même absolument rien dans les herbiers du Muséum. Telles sont, pour la flore française, les plantes des environs du Mans, de Desportes; celles des Cévennes, de Degland; celles du Dauphiné, de Liottard neveu; celles du Languedoc et de la Provence, de dom Fourmault, etc.; pour les flores étrangères, les récoltes, au complet probablement, de Patrin, le plus ancien botaniste qui herborisa en Sibérie; l'herbier fait par Roussillon, au Sénégal, en 1791; puis des plantes recueillies en Espagne par Cavanille et par Roux, de Genève; dans l'Inde, à Marie-Galande, au cap de Bonne-Espérance, etc., par Sonnerat; en Égypte, par Delile et Savigny; à Cayenne, par Richard et par Leblond; dans la Caroline, par Fraser et par Bosc; au Brésil, par Sellow; à Porto-Rico et à Saint-Thomas, par Le Dru; sur la côte de Barbarie, par Poiret, etc., etc. En somme, depuis le don de l'herbier des de Jussieu, fait à l'État par la famille de ces illustres botanistes, l'herbier de de Lamarck est la collection la plus importante, comme valeur scientifique, qui soit entrée dans les galeries de botanique du Muséum d'histoire naturelle. Son acquisition est un événement heureux et inespéré qui nous a semblé devoir être porté tout d'abord à la connaissance de l'Académie. »

— Sur le genre *Plesiadapis*, mammifère fossile de l'éocène inférieur des environs de Reims. Note de M. Lemoine, présentée par M. Albert Gaudry.

— La giovanite, nouvelle roche cosmique. Note de M. Stanislas Meunier.

— Dégénérescence du vaccin: preuve expérimentale; moyen d'empêcher l'atténuation de ce virus. Note de M. P. Pourquier.

« Depuis longtemps on a observé, chez l'homme, l'évolution simultanée et parallèle, sur le même individu, du virus varioleux et du virus vaccinal: les deux virus conservent chacun leur allure propre, chacun évolue comme s'il était seul, chacun garde ses propriétés au point que, l'un étant inoculé, il se reproduit sans que l'autre intervienne d'aucune façon.

« Cette évolution parallèle et indépendante des deux virus prouve leur individualité. Or, ce qui est vrai pour la vaccine et la variole chez l'homme est également vrai pour les diverses atténuations du virus vaccinal; mais seulement lorsque ces atténuations ont pris un caractère de fixité par leur passage successif sur différents sujets. Un sujet (humain, bovin, équin) qui possède le summum de l'aptitude vaccinogène, inoculé en même temps avec des virus possédant chacun un degré d'atténuation, donne des pustules dont l'ampleur et la durée seront en rapport avec l'énergie de chaque virus employé. Ce n'est pas tout, les pustules obtenues marcheront côte à côte, sans se con-

fondre avec leurs caractères particuliers, et le virus inoculé à d'autres sujets produira une vaccine atténuée ou légitime suivant la pustule dans laquelle on aura puisé le virus.

« Ainsi, sur un même terrain, un virus atténué et le virus type évoluent parallèlement, gardant leurs caractères propres. Pour nous, il nous paraît que dans ce fait réside la preuve que le virus atténué l'est bien réellement, et que l'atténuation observée a pris une individualité propre.

« Il importe donc, dans ces recherches, d'annuler la question de terrain. Pour cela, on doit prendre un sujet bon vaccinifère ; celui-ci se reconnaît à ce qu'il reproduit, intégralement, de belles pustules typiques inoculées. Ce sujet étant trouvé, si l'on inocule du virus type et un virus atténué, les deux virus évoluent séparément et l'examen comparatif des deux ordres de pustules permet d'apprécier le degré d'atténuation du second virus. Au contraire, si l'atténuation n'est qu'apparente, n'a pas de fixité, ce second virus porté sur le sujet bon vaccinifère reproduit des pustules types. »

— Le cuivre dans les vins provenant de vignes traitées par le sulfate de cuivre. Note de M. A. Andouard, présentée par M. Berthelot.

« Le vignoble de la Loire-Inférieure a été gravement éprouvé par le mildew, en 1886. La bouillie bordelaise est le principal agent dont on ait fait usage pour combattre le parasite. Quelques viticulteurs ont cependant eu recours à la solution de sulfate de cuivre seul et au mélange pulvérulent de ce sulfate avec de la chaux éteinte. Une seule application a été faite en général ; par exception, elle a été réitérée dans deux ou trois clos seulement.

« A la suite de ces traitements, l'opinion publique, surexcitée par des personnes intéressées, se préoccupait vivement de la présence du cuivre à dose nuisible dans la vendange et, par suite, dans le vin, malgré les résultats analytiques rassurants déjà publiés sur ce point par MM. Müntz, Gayon et Millardet, Carles, etc.

« Pour dissiper l'inquiétude manifestée, en même temps que pour répondre au désir exprimé par M. le ministre de l'Agriculture, j'ai dosé le cuivre contenu dans les produits de notre dernière récolte. Les analyses ont été faites par la méthode électrolytique indiquée par M. A. Riche. Elles ont compris sept moûts et trente vins blancs et rouges pressés dans le département de la Loire-Inférieure. Les proportions de cuivre trouvées sont en complète harmonie avec celles qui ont été antérieurement données. Elles prouvent à l'évidence que le cuivre n'est pas à redouter dans les vins fabriqués avec des raisins préservés du mildew par des aspersions de liquides cuivriques. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'anatomie et zoologie, par l'organe de M. de Quatrefages, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par suite du décès de M. Charles Robin :

En première ligne	M. Dareste.
En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique.*	M. Filhol. M. Edm. Perrier. M. Ranvier.
En troisième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique.*	M. Fischer. M. Pouchet. M. Vaillant.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures et demie.

Séance du 24 janvier. — Nouvelle statistique des personnes qui ont été traitées à l'institut Pasteur, après avoir été mordues par des animaux enragés ou suspects. Note de M. Vulpian.

« M. Pasteur, dans la séance du 2 novembre 1886, nous a communiqué le relevé des

personnes traitées par la méthode préventive, pendant l'année qui s'est écoulée depuis le 26 octobre 1885 jusqu'au 31 octobre 1886.

« Je rappelle quelques-uns des chiffres de cette statistique. Pendant les douze mois dont il s'agit, 2,490 personnes mordues par des animaux enragés ou suspects sont venues se faire traiter au laboratoire de M. Pasteur. Sur ce nombre on compte 1,726 habitants de la France ou de l'Algérie. Le traitement n'a été inefficace que sur 10 de ces 1,726 personnes, ou sur 12, si l'on veut y comprendre Louise Pelletier et Moermann, qui sont arrivés au laboratoire trop tardivement (Louise Pelletier, 36 jours, Moermann, 43 jours après leurs morsures). Il n'y a donc eu qu'un cas de mort sur 172 ou sur 143 traités (suivant que l'on prend, comme base du calcul proportionnel, le nombre 10 ou le nombre 12).

« M. Pasteur a consigné, dans cette même communication, les premiers résultats de la méthode modifiée, qu'il nomme *méthode intensive* et qu'il a employée pour le traitement des cas les plus graves (morsures par loup enragé; morsures de la face et de la tête par animaux enragés). Ces résultats sont bien remarquables; puisque les seize Russes mordus par un loup enragé et traités par cette méthode ont tous survécu; puisque, d'autre part, les dix enfants qui avaient été mordus à la face ou à la tête par des chiens enragés, et qui avaient été traités de la même manière, ont tous été guéris.

« Aujourd'hui je viens, au nom de M. Pasteur, donner connaissance de la statistique générale et complète des personnes mordues par des animaux enragés ou suspects qui ont subi le traitement préventif dans son laboratoire. — Suit cette statistique.

« La confiance qu'a inspirée le traitement créé par M. Pasteur est prouvée par le nombre si considérable des personnes mordues qui sont venues recourir aux inoculations préventives dans le laboratoire de la rue d'Ulm pendant les quatorze mois que vise cette statistique : 2,682, en y comprenant les étrangers; 1,929, en ne considérant que les personnes françaises et algériennes.

« Quant à l'efficacité de la méthode, les nombres relatés dans la nouvelle statistique de M. Pasteur la proclament éloquemment et justifient ce que je disais dernièrement à l'Académie dans une occasion récente. »

— Sur la fixation directe de l'azote gazeux de l'atmosphère par les terres végétales. Note de M. Berthelot.

« Je demande à l'Académie la permission de lui exposer mes expériences, faites en 1886 à la station de chimie végétale de Meudon.

« Dans de longues séries d'expériences, poursuivies pendant trois ans, j'ai établi précédemment que les sols et sables argileux absorbent directement l'azote gazeux de l'atmosphère, et que cet azote entre ainsi dans la constitution de certains organismes microscopiques, par l'intermédiaire desquels semble s'effectuer la fixation de l'azote. Elle a lieu au voisinage d'un sol gazonné, aussi bien que dans une chambre isolée de la végétation; à l'air libre, aussi bien que dans les flacons fermés à l'émeri.

« La série des expériences réalisées dans cette dernière condition, c'est-à-dire dans une atmosphère confinée, est particulièrement décisive; car elle exclut jusqu'à la possibilité même de l'intervention lente des composés azotés, existant en petite quantité au sein de l'atmosphère illimitée. Des dosages comparatifs de l'ammoniaque atmosphéririque ont établi en outre que celle-ci est à dose trop faible pour jouer, même à l'air libre, un rôle essentiel dans la fixation de l'azote. Mais les expériences faites en vase clos excluent absolument une telle intervention.

« Ces résultats s'appliquent au phénomène pris dès ses origines, c'est-à-dire à des sables presque exempts d'azote et de matière organique. J'ai pensé qu'il convenait de rechercher dans quelle mesure ils sont applicables aux terres végétales elles-mêmes, et spécialement aux terres formées par l'action de la végétation sur les sols et sables argileux, employés dans les expériences précédentes, une fois que ces sables ont été extraits des profondeurs et amenés à la surface. L'étude est d'autant plus intéressante que la fixation de l'azote en vase clos, par un tel sol, ne saurait être indéfinie, étant corrélative

de l'accroissement des êtres vivants qui accumulent l'azote dans leurs tissus. En effet, les principes immédiats constitutifs de ces êtres renferment une dose de carbone limitée et qui ne saurait s'accroître dans un flacon fermé à l'émeri. Les mêmes sols, transformés en terres végétales proprement dites, c'est-à-dire enrichis par les débris de plusieurs générations de plantes développées à l'air libre, conservent-ils la faculté d'absorber l'azote gazeux ? Telle est la question que je me suis proposé d'examiner. »

M. Berthelot donne ensuite le détail de chacune des expériences qu'il a faites, les dosages opérés, le raisonnement déduit des résultats obtenus, et termine par les conclusions suivantes :

« D'après ces faits, la terre végétale fixe continuellement l'azote atmosphérique libre, même en dehors de toute végétation proprement dite. Ce gain ne saurait être attribué aux apports atmosphériques des composés azotés, gazeux ou dissous dans l'eau de pluie : dans les expériences, où les eaux pluviales s'écoulaient au dehors après avoir traversé la terre, la pluie a même enlevé au sol, sous la forme de nitrates, plus d'azote qu'elle n'en a apporté sous forme d'ammoniaque et d'acide nitrique réunis. Malgré cette circonstance, la fixation de l'azote a été plus considérable dans une terre lavée par la pluie que dans une terre abritée : sans doute, en raison de l'activité la plus grande imprimée aux organismes fixateurs d'azote, par la circulation de l'air et de l'eau. L'origine de l'azote fixé pendant le cours de la végétation paraît donc définitivement éclaircie.

« J'exposerai prochainement les expériences faites simultanément sur la même terre, avec le concours de la vie des plantes (1). »

— Le mécanisme du vol des oiseaux, étudié par la chronophotographie. Note de M. Marey.

— M. Boussinesq offre à l'Académie, au nom de M. Flamant et au sien, une notice extraite des *Annales des Ponts et Chaussées*, « Sur la vie et l'œuvre de M. de Saint-Venant. »

« Nous avons tâché, dit-il, d'y rappeler, avec tous les détails que comportait l'étendue matérielle de texte dont nous pouvions disposer, l'existence si bien remplie et les travaux les plus marquants du profond ingénieur-géomètre, notre maître à tous deux, qui a été une des gloires de l'Académie à notre époque et un modèle pour les travailleurs de tous les temps. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre dans la Section d'anatomie et de zoologie pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. Charles Robin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

M. Ranvier, obtient	. . . .	29 suffrages.
M. Dareste, —	. . . .	14 —
M. Perrier, —	. . . .	13 —

M. Ranvier, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Observations solaires du deuxième semestre 1886. Note de M. P. Tacchini.

— Sur les surfaces qui ont pour lignes isothermes une famille de cercles. — Note de M. Demartres, présentée par M. Darboux.

— Sur la théorie des formes algébriques *à p* variables. — Note de M. R. Perrin, présentée par M. Halphen.

— De l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acide chlorochromique et les phosphates de sesquioxyde. Note de M. H. Quantin, présentée par M. Debray.

« Dans une note récente, M. Demarçay a indiqué l'action qu'exerce le tétrachlorure de carbone sur les oxydes anhydres. Nous avons, de notre côté, exécuté depuis un an

(1) Lire, à propos de cette communication, l'étude de M. Joulie, *Moniteur scientifique*, janvier 1886, page 58.

sur ce sujet des recherches identiques qui n'ont pas été publiées. Aux oxydes qu'a étudiés M. Demarçay, il convient d'ajouter ceux de cobalt et de nickel qui se chlorurent avec la plus grande facilité sous l'influence des chlorures de carbone ; il en est de même pour les acides tungstique et molybdique. Mais les chlorures anhydres s'obtiennent aussi aisément, et à moins de frais, en faisant agir sur les oxydes chauffés au rouge sombre un mélange de chlore et d'oxyde de carbone qui volatilise avec une surprenante rapidité l'alumine et l'oxyde de fer. Avec ce dernier corps ainsi qu'avec l'oxyde de cobalt, l'expérience est des plus brillantes ; le tube dans lequel s'effectue la chloruration étincelle sur toute sa longueur de paillettes miroitantes. La silice et l'acide borique résistent à l'action du mélange de chlore et d'oxyde de carbone comme au tétrachlorure.

« Aux réactions du tétrachlorure de carbone décrites par M. Demarçay nous pouvons, dès à présent, en ajouter deux autres.

« Nous avons établi antérieurement que l'oxyde de carbone dédouble l'acide chlorochromique en sesquioxyde vert de chrome et sesquichlorure du même métal, qu'un excès de chlore détermine sa transformation intégrale en chlorure violet. Il en est encore de même avec le chlorure de carbone, mais la réaction se produit surtout suivant la formule

$$2\,CrO^2Cl + 2\,C^2Cl^4 = Cr^2Cl^3 + 4\,COCl + 3\,Cl.$$

Il se produit aussi de l'acide carbonique.

« Une autre réaction intéressante est celle qui se produit lorsqu'on fait agir le tétrachlorure de carbone sur les sels oxygénés. »

— Préparation, propriétés et constitution de l'inosite. Note de M. Maquenne, présentée par M. Friedel.

« L'inosite, extraite d'abord des muscles par Scherer, puis signalée par différents auteurs dans un grand nombre de plantes, est le sujet de ce mémoire. L'auteur décrit d'abord son mode de préparation, puis il étudie ses propriétés.

« En se servant des feuilles de noyer, sur une masse de 147 kilogrammes de feuilles sèches, il a obtenu en moyenne 2 gr. 94 par kilogramme de feuilles.

« L'inosite pure est un produit absolument blanc qui ne laisse pas de cendres à la combustion.

« *Composition.* — A l'analyse, l'inosite anhydre a donné : carbone, 39.64 ; hydrogène, 6.68 ; cristallisée, elle perd, à 110°, exactement le sixième de son poids, ce qui correspond à l'hydrate à 2 molécules d'eau $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$.

« *Propriétés physiques.* — L'inosite est peu soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud, insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique fort. L'acide acétique étendu la dissout facilement et l'abandonne en gros cristaux par évaporation spontanée.

« Examinée au polarimètre, l'inosite n'a pas montré trace de pouvoir rotatoire. L'inosite est donc inactive.

« Il en a été de même avec une dissolution qui est restée pendant six semaines au contact du *Penicilium glaucum*. Si l'on se rappelle, en outre, que l'inosite est un produit de l'organisation végétale ou animale, et que les cellules vivantes dédoublent presque toujours les principes qui sont inactifs par compensation, on peut admettre, avec une grande probabilité, que l'inosite est inactive par constitution : sa molécule ne renferme donc pas, conformément à la règle de MM. Le Bel et Van't Hoff, d'atome de carbone dissymétrique.

« *Propriétés chimiques et constitution.* — L'inosite n'est pas attaquée par les acides ou les alcalis étendus à l'ébullition ; elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique. Le nitrate d'argent ammoniacal seul n'agit pas ; en présence de soude, il donne un beau miroir métallique.

« L'inosite ne se combine pas au bisulfite de soude et n'est pas attaquée par l'amalgame de sodium. A froid, les haloïdes n'agissent pas sensiblement sur elle. »

— Sur la séparation de la mono et de la disobutylamine au moyen de l'éther oxalique. Note de M. H. Malbot, présentée par M. Friedel.

— Sur la préparation d'un silico stannate de chaux, correspondant au sphène. Note de M. L. Bourgeois, présentée par M. Fouqué.

« Inutile de dire que l'auteur a obtenu ce qu'il cherchait. Tous les minéraux ne sont-ils pas aujourd'hui destinés à être fabriqués de toutes pièces par les chimistes. Aussi, les vendeurs de minéraux sont dans le marasme. »

— Description d'une *Thomsonite* lamellaire de Bishepton (Renfrewshire, Écosse). Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur une épidote blanche du canal de Beagle (Terre-de-Feu). Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur quelques points de l'organisation des Schizoné Méritiens. Note de M. Remy Saint-Loup, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur le système vasculaire colonial des Tuniciers. Note de M. F. Lahille, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur les nerfs craniens d'un embryon humain de trente-deux jours. Note de M. C. Phisalix, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'évolution épidermique et l'évolution cornée des cellules du corps muqueux de Malpighi. Note de M. J. Renault, présentée par M. A. Chauveau.

— Recherche sur l'action physiologique du méthylal. Note de MM. A. Mairet et Combemale.

« Le méthylal, acétal obtenu par l'action de la potasse sur le forméthylal, est un corps liquide, mobile et réfringent, d'odeur éthérée, d'une densité de 0.8551. Plus volatil que l'éther, il bout à 42° et est soluble dans l'eau, l'alcool, les huiles, etc. Ce corps, auquel M. Personali (de Turin) attribue des propriétés hypnotiques, nous a paru intéressant à étudier au point de vue de son action physiologique.

« Nos expériences au nombre de vingt ont porté sur douze animaux : 4 cobayes, 6 chats, 1 chien, 1 singe. Le méthylal a été introduit dans l'économie par les trois voies : sous-cutanée, stomacale, pulmonaire.

« Par la *voie hypodermique*, l'introduction du méthylal est très douloureuse, peut parfois produire une syncope et donne lieu, s'il est injecté pur, à des ulcérations consécutives.

« A une dose variant entre 0 gr. 25 et 0 gr. 50 par kilogramme du poids du corps, on note un peu de salivation; puis, un quart d'heure ou une heure après l'injection, l'animal se couche et s'endort. Le sommeil est calme, mais l'animal reste sensible aux excitations extérieures; les réactions sont lentes. Lorsque la dose atteint 0 gr. 50 par kilogramme du poids du corps, le sommeil devient plus profond et les excitations ont besoin d'être plus intenses pour le faire cesser. L'animal dort ainsi pendant plusieurs heures; nous l'avons suivi pendant six heures. Au réveil, il est lourd, apathique, mais bientôt il revient complètement à lui.

« Par la *voie stomacale*, on constate les mêmes symptômes que précédemment et le sommeil se reproduit aux mêmes doses, mais il est plus tardif, il n'arrive que deux ou trois heures après la prise et est peut-être plus persistant.

« Par la *voie pulmonaire*, nous avons soumis deux chats renfermés dans une caisse *ad hoc*, une fois à des pulvérisations de 4 grammes de méthylal dans 50 grammes d'eau, et une seconde fois à l'évaporation spontanée de 8 gr. 50. Dans le premier cas, nous n'avons obtenu que de la somnolence ; dans le second cas, le sommeil s'est montré comparable à celui que donnait la voie sous-cutanée, seulement il s'accompagnait d'irritation des muqueuses oculaire, nasale et bronchique, avec larmoiement, éternuments et toux.

« En résumé donc, si, à des doses élevées, le méthylal donne lieu à des phénomènes toxiques divers et entraîne la mort en produisant des lésions irritatives atteignant différents organes, ce qui domine l'action de cette substance, c'est le sommeil, sommeil sur les caractères duquel nous avons suffisamment insisté et qui, à des doses relativement

faibles, c'est-à-dire allant de 0 gr. 25 à 0 gr. 50 par kilogramme du poids du corps, est à peu près le seul symptôme observé.

« Le méthylal est donc un *hypnotique* et, à en juger par la rapidité de son élimination, par l'absence ou le peu de troubles qui se montrent au réveil, un hypnotique qui ne s'accumule pas dans l'économie et dont le degré de toxicité est faible, puisqu'il faut le porter à plus de 0 gr. 50 par kilogramme du poids du corps pour voir des phénomènes graves contre-indiquant son emploi, et à plus de 2 grammes pour produire une intoxication vraie.

« Ces prémisses physiologiques étant connues, nous avons transporté le méthylal dans le domaine thérapeutique. »

— Sur l'existence de vallées submergées dans le golfe de Gênes, par M. A. Issel.

— Sur les sondages artésiens et les nouvelles oasis françaises de l'Oued-Rir' (sud algérien). Note de M. G. Rolland, présentée par M. F. Perrier.

« L'attention de l'Académie des sciences ayant été appelée récemment par M. de Lesseps sur le projet de colonisation que M. le commandant Landas a entrepris dans le sud tunisien, au bord de la mer, près de Gabès, je me permettrai de m'inscrire comme ayant eu, quatre ans plus tôt, l'initiative d'une œuvre identique dans la région de l'Oued Rir', au sud de Biskra, œuvre qui peut être considérée dès aujourd'hui comme accomplie, et qui avait également pour objet la recherche d'eaux artésiennes et la mise en valeur de terrains incultes au moyen de l'irrigation.

« L'Oued Rir', capitale Tougourt, est la première région du Shara où la sonde artésienne ait fait ses preuves, et où l'on ait vu des oasis nouvelles créées par des Français en plein désert : l'exemple de ce qui avait été fait du programme Landas, à Gabès, programme beaucoup plus pratique que l'ancien projet de mer intérieure du colonel Roudaire, mais d'un ordre d'idées tout différent, il faut le reconnaître.

— *Comité secret.* — La Section de géométrie présente, par l'organe de son doyen, M. Hermite, la liste suivante de candidats à la place devenue vacante dans son sein, par suite du décès de M. Laguerre :

En première ligne. . . . . M. Poincaré.

En deuxième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. { M. Appell. M. Goursat. M. Humbert. M. Mannheim. M. Picard.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 31 janvier 1887. — M. Berthelot, ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, présent à la séance, adresse une ampliation du décret, par lequel M. le président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Ranvier, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. Charles Robin, dans la Section d'anatomie et de zoologie.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le président, M. Ranvier prend place parmi ses confrères.

C'est M. Dareste qui n'est pas content.

— Sur la commensurabilité des moyens mouvements dans le système solaire. Note de M. F. Tisserand.

« Si les moyens mouvements de deux planètes étaient exactement commensurables, les formules ordinaires de la théorie des perturbations cesseraient d'être applicables. Les lacunes signalées il y a une vingtaine d'années par Kirkwood dans l'anneau des astéroïdes, et qui ont été confirmées par les découvertes ultérieures, correspondent précisément à des régions telles que, si l'on y supposait une planète, le rapport de son moyen mouvement à celui de Jupiter serait exprimé par un nombre fractionnaire simple.

Plusieurs astronomes ont été ainsi conduits à penser que la commensurabilité exacte pouvait être une cause d'instabilité. M. W. Meyer, dans son mémoire *Sur le système de Saturne* (Genève, 1884), va même jusqu'à dire que : « la Théorie de l'attraction univer-
« selle démontre d'une manière positive que, dans un système quelconque, deux planètes
« tournant dans le même sens autour d'un centre commun ne pourraient pas exister si
« leurs temps de révolution autour de ce centre étaient dans un rapport commensurable
« simple. »

« Cependant, Gauss faisait remarquer à Bessel, en 1812, que le rapport des moyens mouvements de Jupiter et de Pallas diffère peu de la fraction 7/18, et il ajoutait que « l'attraction de Jupiter doit maintenir exactement ce rapport », comme cela arrive pour les durées de rotation et de circulation de la lune.

« Les travaux récents de M. Gylden et de son élève M. Harzer paraissent confirmer les vues de Gauss, ou tendent du moins à prouver que la commensurabilité exacte des moyens mouvements n'est pas un obstacle à la stabilité. Les considérations suivantes, dirigées dans un autre ordre d'idées, pourront, je l'espère, éclairer un peu cette question délicate. »

Suit le développement de ces considérations.

— M. Berthelot, ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, lit une notice très intéressante sur les métaux et minéraux provenant de l'ancienne Chaldée. La note d'aujourd'hui étudie les origines de l'étain dans le monde ancien. Suivent six pages du *Compte rendu*, nombre de pages réglementaires accordées à un membre ; cependant, comme ministre, M. Berthelot pouvait prendre tout le numéro.

— M. de Lesseps communique les analyses suivantes de l'eau d'un puits artésien des Chotts tunisiens et de l'eau de la source naturelle d'Oued Ref, située à 7 kilomètres du puits.

	Puits artésien de 1885.	Source naturelle d'Oued Ref.
	gr.	gr.
Carbonate de chaux	0,607	0,252
Carbonate de magnésie	0,000	0,185
Sulfate de chaux	1,196	1,027
Sulfate de magnésie	0,490	0,000
Sulfate de soude	0,000	1,582
Chlorure de sodium	0,052	1,205
Chlorure de potassium	0,000	0,061
Chlorure de magnésium	0,842	0,000
Résidu par litre	3,187	3,412

M. de Lesseps annonce en même temps qu'il va faire analyser l'eau d'un puits de 1886.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin à la nomination d'un membre dans la Section de géométrie, pour remplir la place devenue vacante par le décès de M. Laguerre.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

M. Poincaré, obtient . . . . 31 suffrages.
M. Mannheim, — . . . . 24 —

Il y a un bulletin blanc.

M. Poincaré, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— MM. G. Hayem et G. Barrier lisent un mémoire contenant leurs expériences sur les effets des transfusions de sang dans la tête des animaux décapités.

Ces savants ont opéré eux-mêmes, mais non sur eux-mêmes. Pauvres chiens!

Voici la conclusion de ces bourreaux :

« Le résultat général de *ces premières expériences* (ils vont donc recommencer) est le suivant :

« L'extinction du sentiment et de la volonté paraît extrêmement rapide, sinon immédiate, après la décapitation.

« La vie consciente peut être entretenue après la décapitation, dans la tête séparée du tronc, à l'aide de l'injection immédiate de sang artériel emprunté à un animal soit de la même espèce, soit d'une espèce différente.

« La transfusion du sang, faite dans les conditions que nous venons d'indiquer dans une tête inerte depuis quelques minutes, fait renaître des mouvements automatiques et des mouvements réflexes multiples et étendus, mais elle ne peut réveiller ni les sens ni la volonté.

« En d'autres termes, la vie consciente est liée à l'activité physiologique d'éléments délicats dont les manifestations fonctionnelles cessent rapidement après la décapitation et ne peuvent être réveillées dans des conditions où il est possible de faire réapparaître, à l'aide de sang oxygéné, certains actes physiologiques, automatiques ou réflexes, dépendant des centres situés dans la partie médullaire de l'encéphale (bulbe et protubérance).

« Une seconde note aura pour objet la description des effets observés dans les transfusions qui sont pratiquées pendant la période agonique. »

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'un télégramme qui lui a été adressé par Sa Majesté Dom Pedro, associé étranger de l'Académie :

« Pétropolis, 27 janvier.

« Queue de la grande comète, longueur visible le 24 : cinquante degrés ; noyau sous l'horizon ; déplacement de la queue normal.

« Dom Pedro d'Alcantara. »

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que Mme Dupuy de Lôme fait hommage à l'Académie du buste de son mari, feu M. Dupuy de Lôme, membre de la Section de géographie et de navigation.

Mme Dupuy de Lôme a peur sans doute de l'artiste auquel l'Institut confie les bustes à faire de ses membres décédés (Voir *Moniteur scientifique*, 1886, liv. 533, mai, page 556.)

— Observations des nouvelles comètes Brooks et Barnard faites à l'Observatoire de Paris par M. G. Bigourdan.

— Mêmes observations faites à l'Observatoire de Bordeaux, par MM. G. Rayet et Courty.

— Sur une méthode pour déterminer la constante de l'aberration. Note de M. J.-C. Houzeau. Réclamation d'antériorité contre M. Lœwy, pour sa note du 3 janvier dernier, ayant pour titre : « Nouvelle méthode de la détermination de la constante de l'aberration. »

— Sur la périodicité moyenne des taches de Jupiter. Note de dom Lamey.

— Sur la théorie des formes algébriques *a p* variables. Note de M. R. Perrin, présentée par M. Halphen.

— Recherches sur la transmission de l'électricité à faible tension par l'intermédiaire de l'air chaud. Mémoire de M. R. Blondlot, présenté par M. E. Becquerel.

« En 1853, M. Ed. Becquerel découvrit que les gaz portés à des températures élevées laissent passer le courant électrique, même lorsque celui-ci n'est dû qu'à un seul élément de pile. J'ai été assez heureux, il y a quelques années, pour confirmer pleinement la découverte de l'éminent physicien, laquelle avait été à tort mise en doute.

« Depuis ce temps, j'ai essayé de poursuivre l'étude de la transmission du courant par l'air chaud ; l'exposé complet des recherches que j'ai entreprises à ce sujet fait l'objet d'un mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et dont je vais donner ici un résumé sommaire. »

Suit cet exposé pour lequel nous renvoyons au *Compte rendu*.

— Sur la période variable des courants dans le cas où le circuit contient un électro-aimant. Note de M. Leduc, présentée par M. Lippmann.

— Sur un halo accompagné de parhélies, observé à Fontainebleau, le 28 janvier 1887. Note de M. A. Bouisson, présentée par M. Mascart.

— Combinaison du glycérinate de soude avec les alcools monoatomiques. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot. Suite de ses recherches thermochimiques.

— Sur les actions comparées de la chaleur et de la lumière solaire. Note de M. E. Duclaux, présentée par M. Debray.

« En prenant dans la liste des corps que j'ai étudiés ceux que j'ai soumis à la double influence de la chaleur et de l'insolation, et en laissant pour le moment de côté les produits fixes de la combustion qui se produit alors, pour ne s'attacher qu'aux produits volatils, on obtient un ensemble de résultats qu'on peut résumer dans le tableau suivant (Voir le *Compte rendu*), et d'où on peut tirer les conclusions suivantes :

« 1° Toutes les actions de combustion que peut produire la chaleur peuvent être aussi produites par la lumière; mais l'inverse n'est pas vrai, et il est un grand nombre de réactions que la lumière semble seule capable de déterminer.

« 2° Toutes ces réactions se résument en une dislocation de la molécule primitive qui se décompose en éléments plus simples.

« 3° Ces éléments sont en petit nombre; ce sont surtout, en se bornant aux corps volatils, les acides formique, acétique et butyrique, les alcools méthylique et éthylique, l'aldéhyde éthylique, c'est-à-dire les corps du tableau ci-dessus qui ont la plus grande stabilité vis-à-vis des diverses actions oxydantes mises en jeu.

« 4° Ces groupements stables se retrouvent en général les mêmes avec un même corps, quelle que soit la source à laquelle il emprunte son oxygène. Mais tel n'est pas toujours le cas. Ainsi l'acide lactique, brûlé au moyen de l'oxygène de l'air, donne de l'acide acétique et de l'acide butyrique, quand il emprunte son oxygène aux sels de mercure.

« 5° Ces résidus stables de la combustion n'existaient pas à l'état de groupements tout formés dans la molécule initiale, et résultent d'un arrangement nouveau des molécules pendant la combustion. Ce qui le prouve, c'est qu'ils se retrouvent les mêmes avec des corps de types différents, c'est encore qu'ils ne sont pas toujours les mêmes avec le même corps.

« 6° Ces produits de dislocation renferment un moins grand nombre de molécules d'hydrogène et de carbone que le corps dont ils proviennent. Les deux seules exceptions à cette règle, la formation d'acide formique aux dépens de l'acide oxalique, celle d'acide butyrique aux dépens de l'acide lactique, rentrent dans la règle quand on double les formules de l'acide oxalique et de l'acide lactique, qui sont des acides bibasiques.

« 7° L'hypermanganate de potasse, qui agit souvent à froid et à l'obscurité, ne donne pas d'autres produits que ceux qui résultent de l'action du soleil et de la chaleur, et les corps qu'il attaque le mieux sont aussi ceux qui se montrent le moins stables vis-à-vis des autres influences oxydantes. Mais, s'il n'apporte pas de faits nouveaux, on peut étudier plus facilement avec lui les circonstances de l'expérience, les conditions d'alcalinité ou d'acidité initiale et finale qui commandent le résultat. Ces dernières conditions jouent un grand rôle dans les combustions faites aux dépens de l'oxygène libre ou de l'oxygène combiné; mais, pour les détails, sur ce sujet, je ne peux que renvoyer à mon mémoire, qui sera publié dans les *Annales de l'Institut agronomique*. »

— Sur les propriétés de l'inosite. Note de M. Maquenne, présentée par M. Friedel.

« Dans une précédente communication (1), j'ai montré que l'inosite, par l'ensemble de ses caractères, doit être considérée comme un alcool secondaire à chaîne fermée, dérivant de l'hexahydrure de benzine. Il était alors facile de prévoir que cette substance devait, en se transformant, donner naissance à des composés aromatiques bien définis. C'est ce que l'étude des produits d'oxydation et de réduction de l'inosite a pleinement vérifié. »

---

(1) Voir séance du 24 janvier, page 346.

Après avoir décrit les réactions obtenues, l'auteur termine ainsi :

« Tous ces caractères concordant avec les propriétés connues des oxyquinones ou des polyquinones, il ne peut y avoir aucun doute sur l'identité des produits auxquels ils se rapportent, et comme la tétraoxyquinone, l'acide rhodizonique, la triquinone et l'acide croconique ont été obtenus dans des circonstances analogues, d'une part au moyen de l'inosite, comme je viens de le montrer, et d'autre part avec l'hexaoxybenzine $C^6(OH)^6$ ou avec son dérivé potassique, par Nietzki et Benckiser, il en résulte que l'inosite est bien un corps à structure hexagonale symétrique, comme on l'avait déjà établi autrement.

« Les autres propriétés de l'inosite peuvent être maintenant prévues par la théorie; je me propose d'en poursuivre l'étude, et j'espère avoir bientôt l'honneur de communiquer à l'Académie de nouveaux résultats. »

— Sur une combinaison de la paratoluidine et du chlorure cuivrique. Note de M. E. Pomey.

« Lorsqu'on verse une solution de chlorure de cuivre dans une dissolution de paratoluidine, on obtient immédiatement un précipité brun amorphe volumineux.

« Il n'en est plus de même lorsqu'on ajoute à une solution chlorhydrique de paratoluidine une solution également chlorhydrique de chlorure cuivrique : dans ce cas, on n'obtient aucun précipité. Toutefois, si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition le mélange des deux liqueurs, puis qu'on l'abandonne au refroidissement, on ne tarde pas à voir se déposer peu à peu des cristaux jaune d'or présentant des reflets magnifiques.

« Lorsque le dépôt cesse d'augmenter, on filtre et l'on égoutte les cristaux à la trompe. Puis on les fait recristalliser dans l'acide chlorhydrique, on les sépare de nouveau à la trompe et enfin on les sèche dans l'étuve à 100°, jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus d'acide chlorhydrique.

« Le corps ainsi obtenu est facilement soluble dans l'eau. On peut y doser le chlore par précipitation simple à l'aide du nitrate d'argent, et le cuivre par précipitation au moyen de la potasse (1).

— De la composition des graines de l'*Holcus sorgho* et de leur application dans l'industrie agricole. Note de M. Hordas, présentée par M. Chevreul.

« Après les ravages du phylloxera, pour tirer parti du sol occupé précédemment par la vigne, les populations rurales de Vaucluse et du Gard s'adonnèrent à la culture des céréales. On compta plus particulièrement sur celles du blé et du sorgho.

« La culture de l'*Holcus sorgho* ou *mil à balais*, suivant son nom vulgaire, ne réclame aucun soin. En outre, la période de végétation s'accomplit en moins de soixante-dix jours. Quant à la récolte, elle est de la plus grande simplicité : il s'agit de réunir en bottes de volumes déterminés les flèches préalablement dépourvues de leurs graines.

« Mais, la récolte terminée, que deviennent ces graines recueillies en quantité considérable? Elles servent exclusivement à l'engraissement des volailles et se vendent au prix minime de 5 francs l'hectolitre.

« Je voulais m'assurer si l'on ne pouvait pas leur faire remplir un rôle plus important. De vastes terrains plantés de toutes les variétés du mil à balais me furent gracieusement cédés par M. Alf. Hunebelle, un des agronomes les plus distingués de la Camargue.

« J'établis là mon *champ d'expérience*, et je constatai que la graine du sorgho donnait à l'analyse une moyenne de 42 pour 100 d'amidon.

« Une telle abondance de matière amylacée n'était assurément pas négligeable et pouvait constituer une nouvelle source d'alcool et de glucose.

« Notre analyse a porté sur différents échantillons provenant de variétés diverses, et nous avons toujours trouvé sensiblement la même composition.

---

(1) L'analyse a fourni les nombres suivants :

	Pour 100.
Chlore	34,20
Cuivre	15,18

« Notons que la teneur en matière amylacée est inférieure à ce qu'elle devrait être si les exigences de la récolte n'obligeaient pas le cultivateur à couper les flèches avant que la graine soit complètement mûre. En effet, en permettant à la graine de mûrir sur pied, on trouve une notable augmentation en matière amylacée. On atteint alors plus de 50 pour 100.

« Nous trouvons que le blé, le riz et le maïs, d'après les analyses qui ont été faites par M. Payen, contiennent en moyenne :

	Amidon pour 100.
Blé	65
Maïs	60
Riz	85

« Nous savons, d'autre part, que 100 kilogrammes de blé produisent 42 à 44 litres d'alcool ; 100 kilogrammes de seigle, 38 à 40 litres d'alcool ; 100 kilogrammes d'orge, d'avoine, de maïs, 33 à 36 litres d'alcool. Proportionnellement à la quantité d'amidon, on devrait trouver pour 100 kilogrammes de *Holcus sorgho* 27 à 29 litres d'alcool.

« Nos essais nous ont fourni 26 litres d'alcool bon goût marquant 33°.

« *Extraction de l'alcool.* — L'expérience nous a démontré qu'il était préférable d'employer le procédé basé sur l'influence de la diastase à celui de la saccharification par les acides. En effet, dans le second cas, les drèches ne peuvent pas être utilisées pour la nourriture des bestiaux, et la qualité de l'alcool est inférieure à celle qu'on obtient par la fermentation.

« Dans le procédé basé sur l'influence de la diastase, la fabrication présentera trois phases distinctes :

« 1° Préparation d'un liquide sucré fermentescible ;
« 2° Fermentation de ce liquide ;
« 3° Séparation de l'alcool du liquide fermenté par la distillation.

« La graine de sorgho est enveloppée d'une écorce qui se détache assez facilement ; il en résulte que, dans la pratique de la fabrication de l'alcool, il y aurait avantage à laisser tremper dans l'eau (à la température ambiante) les graines pendant deux à trois jours.

« Cette opération étant faite, on n'a plus qu'à écraser le tout, ce qui est très facile ; on évite de la sorte la mouture qui est une opération dont les résultats ne sont pas toujours des plus satisfaisants.

« En effet, les cellules qui contiennent les grains de fécule crèvent par l'effet de l'absorption de l'eau et l'on a de la sorte une désagrégation beaucoup plus complète.

« On procède ensuite à l'opération du mouillage en employant le moins d'eau possible, afin de ne pas obtenir des liqueurs sucrées trop étendues. La température ne doit pas dépasser 60°. On brasse le tout et on laisse reposer pendant deux heures, afin que l'hydratation soit complète. On introduit graduellement et par portions successives de l'eau bouillante, afin d'amener la masse à la température de 70° environ, puis on laisse reposer pendant deux à trois heures.

« On obtient alors un moût sucré sur lequel on fait réagir soit de la levure de bière, ou bien des vinasses d'une opération précédente. Lorsque la fermentation est terminée, on soumet la masse à la distillation.

« Les résidus liquides sortant de l'alambic peuvent être utilisés très avantageusement pour l'irrigation des prairies artificielles, ou mélangés au purin pour l'arrosage des fumiers. Les résidus solides peuvent être comprimés en forme de tourteaux pour l'engraissement des animaux, ou employés comme engrais. »

— Des tiges jugale et ptérygoïde chez les vertébrés, par M. A. Lavocat.

— L'hétérogamie de l'ascaris dactyluris. Note de M. Macé, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Réponse à M. Balbiani à propos de la *Leucophrys patula*. Note de M. E. Maupas, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur les variations physiologiques diurnes et nocturnes du poids du cerveau. Note de MM. Rummo et Ferranini.

— Sur les canaux secréteurs et sur l'appareil aquifère des *Calophyllum*. Note de M. J. Vesque, présentée par M. Duchartre.

— Sur certains phénomènes de corrosion linéaire de la calcite de Couzon (Rhône). Note de M. Ferdinand Gonnard, présentée par M. Fouqué.

— Sur l'époque du creusement des vallées submergées du golfe de Gênes. Note de M. A. Issel, présentée par M. Hébert.

Séance du 7 février. — M. le Ministre de l'Instruction publique adresse l'ampliation du décret confirmant l'élection, faite par l'Académie, de M. Poincaré, en remplacement de feu M. Laguerre.

Sur l'invitation du président, M. Poincaré prend place parmi ses confrères.

— Mouvements de l'aile de l'oiseau, représentés suivant les trois dimensions de l'espace. Note de M. Marey.

« Dans une note récente (1), j'ai montré qu'une seule série d'images chronophotographiques recueillies en projection sur un plan vertical parallèle à l'axe du vol ne donnait pas des renseignements suffisants pour expliquer le mécanisme de l'aile de l'oiseau. Mais ces images expliquent fort bien les réactions des coups d'aile, c'est-à-dire les mouvements imprimés à la masse du corps. En effet, si l'on admet que les mouvements des deux ailes soient symétriques, ils ne peuvent que déplacer le corps de l'oiseau dans un plan vertical, en produisant les changements de vitesse, de hauteur et d'inclinaison du corps dont nous avons donné la mesure. Quant aux mouvements des ailes, ils se font suivant les trois dimensions de l'espace ; j'ai dû, pour les déterminer, recourir à trois séries d'images projetées sur trois plans différents. »

Suivent sept pages de descriptions avec figures représentant les ailes d'oiseaux, toute une volière ! Il faut être de l'Académie pour pouvoir publier de pareilles descriptions dans le *Compte rendu*.

— Sur la fluorescence rouge de l'alumine. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

« Ainsi que j'ai eu l'honneur de l'annoncer à l'Académie (*Comptes rendus*, 6 décembre 1866, p. 1107 et *Moniteur scientifique*, janvier 1887, p. 111), de l'alumine qui, seule, ne donnait aucune fluorescence rouge, a produit ce phénomène après addition d'un peu d'oxyde de chrome. Cette alumine, ayant été chauffée au rouge vif, ne pouvait pas être hydratée.

« M. Becquerel a bien voulu examiner mon alumine au phosphoroscope, et il a trouvé qu'elle donnait du rouge après une beaucoup plus forte calcination. Par une très énergique calcination préalable de la même alumine, j'ai obtenu de mon côté la fluorescence rouge dans le vide sous l'action de l'effluve électrique.

« D'après cela, il semblerait que l'alumine fût réellement la cause de la fluorescence rouge et qu'elle suffit à la produire après calcination convenable, sans adjonction de substances étrangères. Cependant, comme le chrome paraît jouer un rôle tout à fait analogue à celui des autres matières actives déjà étudiées ($Z\alpha$, $Z\beta$, Sm, Bi et Mn), j'ai pensé qu'il serait intéressant d'établir de nouvelles expériences, non certes dans le but de vérifier l'exactitude des faits découverts par l'illustre maître à qui nous devons une si grande part de nos connaissances sur la fluorescence, mais bien dans l'espoir de contribuer à trouver l'explication de phénomènes vraiment fort singuliers. »

Suit une longue série d'expériences où l'alumine a été modérément, fortement, très fortement calcinée, expériences dont l'auteur se montre satisfait, bien satisfait, extrê-

(1) Séance du 24 janvier 1887.

mement satisfait, absolument comme aux examens de la Faculté de médecine. Cependant aucune conclusion ne peut encore se déduire de toutes ces calcinations et M. Lecoq de Boisbaudran promet la suite de ses études pour bientôt.

— M. Edmond Becquerel, « l'illustre maître à qui nous devons une si grande part de nos connaissances sur la fluorescence, » ainsi que le proclame avec raison M. Lecoq, après avoir fait observer que son confrère avait trouvé exact tout ce qu'il avait dit, complique encore la question. Espérons cependant que tout finira par s'éclaircir.

— Sur la composition des cendres du cidre. Note de M. G. Lechartier. — Ce mémoire, très complet, peut être intéressant pour les Normands, mais nous doutons qu'il produise une grande sensation auprès des chimistes *pur sang* de la Société chimique et qu'ils s'en servent pour les feuilles supplémentaires de leur bulletin, d'une lecture si attachante.

« L'étude de la composition des cendres, dit M. Lechartier, que fournissent les cidres par l'incinération, présente un intérêt sérieux au point de vue scientifique, en même temps qu'elle peut donner des indications sur leur pureté.

« 1° Nous avons recherché si cette composition présente des caractères distinctifs constants, malgré les différences de provenance.

« 2° Nous avons poursuivi les mêmes études sur la pomme à cidre, et nous avons reconnu que la nature du sol ne modifie pas la composition de ses cendres.

« 3° Nous avons mis en évidence les différences qui existent entre les cendres du fruit et celles des feuilles et du bois du pommier.

« Pour obtenir les cendres qu'un cidre peut fournir, on évapore le liquide dans une capsule de platine et l'on carbonise lentement le résidu, jusqu'à décomposition complète de la matière organique. On n'effectue l'incinération qu'après avoir lavé le charbon à l'eau bouillante, pour enlever la majeure partie des sels solubles. Cette précaution est nécessaire pour que l'on puisse brûler complètement le charbon sans perdre de potasse.

« Les cidres analysés ont fourni 1 gr. 7 à 4 gr. 9 de cendres par litre.

« Quelle que soit la provenance du cidre et sa richesse en principes minéraux, on observe les caractères communs suivants :

« 1° La majeure partie des cendres est soluble dans l'eau; elle varie de 80 à 92 pour 100 du poids total.

« 2° Les sels solubles sont presque entièrement constitués par des sels de potasse. Le poids de potasse n'a jamais été inférieur à la moitié du poids total des matières minérales. Le plus souvent, il est resté compris entre 51 et 60 pour 100. Dans deux cas, nous l'avons vu atteindre une proportion de 62 et même de 65 pour 100. En valeur absolue, le poids de la potasse par litre a varié de 1 gramme à 1 gr. 7. La soude n'existe dans les sels solubles qu'en proportions minimes et l'on n'y rencontre pas de chaux.

« 3° Les deux acides qui dominent dans les sels solubles sont l'acide phosphorique et surtout l'acide carbonique. Le poids de l'acide carbonique dosé directement n'a jamais été inférieur à 15 pour 100 de celui des cendres, et il s'est élevé jusqu'à 29 pour 100. Ce fait indique que, dans les cidres, la potasse existe surtout combinée aux acides organiques, tels que l'acide malique. La proportion des chlorures et des sulfates est toujours faible.

« 4° L'acide phosphorique se partage entre la partie soluble et la portion insoluble des cendres; son poids total varie de 4,3 à 10 pour 100 du poids des cendres, soit, en valeur absolue, de 0 gr. 118 à 0 gr. 240 par litre.

« 5° Le poids total des deux bases, chaux et magnésie, est inférieur au dixième de celui des cendres; il est resté compris entre 4,5 et 9,5 pour 100. La magnésie est, le plus souvent, en quantités au moins égales à celle de la chaux.

« Ces faits ont été observés sur des cidres de toutes provenances; on peut donc dire qu'ils sont indépendants de la nature du sol, etc., etc.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section d'Economie rurale, en remplacement de M. *Reiset*, élu membre de l'Académie dans la même Section.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 50 :

M. le général Menabrea obtient.	49 suffrages.
M. Arloing.	1 »

M. le général MENABREA, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. C'est lui qui commandera le bataillon.

— Expériences relatives à la désinfection antiphylloxérique des plans de vigne. Note de MM. GEORGES COUANON et ETIENNE SALOMON.

— Recherches nouvelles sur l'action que le composé cuivreux exerce sur le développement du *Peronospora* de la vigne. Note de MM. MILLARDET et GAYON.

— MM. GUYOU et SIMART, lieutenants de vaisseau, soumettent au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé : « Développements de géométrie du navire, avec application aux calculs de stabilité. »

Les auteurs considèrent leur méthode comme apportant un perfectionnement notable à celles de leurs devanciers, Charles Dupin, Bravais, Rankine, Reech, Leclert, Daymard; grâce aux formules tout à fait nouvelles qu'elle emploie, elle abrège *beaucoup* les calculs, encore très laborieux, auxquels conduit celle de ce dernier auteur, dont l'Académie a récemment récompensé le Mémoire.

— M. F. GESCHWEND adresse, de Kiew (Russie), un Mémoire relatif a un « Projet d'application de l'action réactive de la vapeur aux locomotives des chemins de fer ».

L'auteur est conduit, par ses calculs, à considérer son système comme devant donner une économie de vapeur de 63 pour 100, par rapport aux locomotives du système actuel; une économie de plus de moitié, dans la dépense d'eau introduite dans la chaudière; une diminution de 38 pour 100 sur le poids des rails, etc.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le premier numéro des « Annales de l'Institut Pasteur », publiées sous le patronage de M. Pasteur, par M. *Duclaux* (Comité de rédaction composé de MM Chamberland, Grancher, Nocard, Roux, Strauss).

— M. FAYE offre à l'Académie la collection des cartes géodésiques et hydrographiques de Portugal.

— Coordonnées géographiques de Punta-Avenas. Note de M. CRULS, présentée par M. Faye, au nom de S. M. dom Pedro d'Alcantara.

— Observations équatoriales des nouvelles comètes Broocks et Barnard, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^m,50$. Note de MM. TRÉPIED et RAMBAUD.

— Sur les séries entières. Note de M. L. LECORNU.

— Quelques expériences sur les tourbillons aériens. Note de M. CH. WEYHER, présentée par M. Mascart.

— Sur l'électrolyse des solutions alcalines. Note de M. DUTER, présentée par M. Lippmann.

— Le principe du travail maximum et les lois des équilibres chimiques. Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

— Action de l'oxyde de plomb sur quelques chlorures dissous. Note de M. G. ANDRÉ, présentée par M. Berthelot.

« A la suite de l'étude que j'ai faite, il y a trois ans, de quelques oxychlorures métalliques (1), j'avais commencé à examiner l'action de certains oxydes sur les solutions des

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 111, p. 66.

chlorures alcalino-terreux. On obtient ainsi, dans plusieurs cas, des corps basiques, de véritables oxychlorures; je vais maintenant en indiquer quelques-uns, en rappelant que M. H. Klinger a publié une description sommaire de la combinaison obtenue en dissolvant l'oxyde de mercure dans le chlorure de calcium. »

L'auteur étudie dans ce premier mémoire les actions suivantes : 1° chlorure de calcium et litharge ; 2° chlorure de baryum et litharge ; 3° chlorure de frontium et litharge; 4° chlorure de magnésium et litharge. Il promet prochainement la suite de cette étude.

— Combinaisons du glycérinate de potasse avec les alcools monoatomiques. Note de M. DE FORGRAND, suite de recherches thermochimiques, présentée par M. Berthelot.

— Sur le chlorure phosphoplatineux. Note de M. POMEY.

— Sur une combinaison d'orthotoluidine et de bichlorure de cuivre. Note de M. E. POMEY.

— Sur le chlorhydrate et le chloroplatinate de diisobutylamine et le chloroplatinate de triisobutylamine. Note de M. H. MALBOT, présentée par M. Friedel.

— Sur l'acide gluconique. Note de M. L. BOUTROUX, présentée par M. Debray :

« M. Franz Volpert annonce, comme un résultat nouveau, qu'il a obtenu le gluconate d'ammoniaque cristallisé.

« J'ai décrit ce sel en 1880 (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 236) et j'en ai donné les mesures cristallographiques. Dans un mémoire plus détaillé (*Annales de l'École normale*, 2e série, t. X, p. 112), j'ai indiqué les procédés par lesquels la cristallisation a été obtenue. Il est vrai que dans ce dernier mémoire je ne donnais plus à l'acide le nom de *gluconique* mais celui de *zymogluconique*. A cette époque, l'acide gluconique de Hlasiwetz et Habermann étant difficile à préparer, je n'avais pas pu faire une comparaison rigoureuse entre l'acide que j'obtenais par une fermentation du glucose et celui que produisait l'oxydation par le chlore. C'est pourquoi j'ai donné, provisoirement, le nom d'acide *zymogluconique* à celui que je décrivais.

« Grâce au procédé plus commode indiqué par MM. Kiliani et Kleemann pour la préparation de l'acide gluconique, j'ai pu, l'année dernière, préparer une quantité suffisante de ce dernier. C'est précisément au moyen du sel d'ammoniaque cristallisé que j'ai réalisé la comparaison différée.

« Il y a identité entre les deux sels, et, par suite, toutes les propriétés que j'ai décrites pour l'acide obtenu par fermentation appartiennent au véritable acide gluconique. »

— Sur les caractères des huiles d'olive. Note de M. ALBERT LEVALLOIS, présentée par M. Schlœsing (1).

« Des études entreprises à la station agronomique de Nice sur les produits de différentes variétés d'oliviers du sud-est de la France et sur les modifications de la composition des olives, pendant la longue période (plus de sept mois) que dure la récolte dans les Alpes-Maritimes, ont mis à notre disposition une certaine quantité d'échantillons d'huiles préparés par nous-mêmes, au laboratoire, avec des olives bien différentes par leur maturité et leur origine. L'authenticité indiscutable et la diversité de ces échantillons nous ont engagé à aborder l'examen de quelques-unes de leurs propriétés, principalement de celles qui peuvent guider l'analyste. Les huiles ont été obtenues par l'écrasement des olives et la compression de la pâte, sans addition d'eau.

« *Intensité de la coloration*. — On l'a déterminée à l'aide du colorimètre Duboscq. Nous dirons seulement que l'huile d'une même variété a été trouvée, à la fin de la récolte, dix-sept fois moins colorée qu'au début.

« *Densité*. — La densité de toutes les huiles d'olive préparées à la station agronomique n'a varié que de 0,9167 à 0,9177, à la température de 15° ; le plus élevé de ces

(1) Voir, au sujet de cette note, les Mémoires que nous avons publiés dans le *Moniteur scientifique*, août, septembre, octobre et, précédemment, en 1885, dans les numéros de juillet, novembre et décembre.
Dr Q.

chiffres a été fourni par l'huile de Blanquetier, variété dont les caractères semblent, en général, s'écarter de ceux des autres huiles d'olive. Les huiles d'une même variété, préparées à différentes époques, n'ont présenté que de très légers écarts. La constance dans la densité serait une caractéristique précieuse qui aiderait beaucoup à distinguer les huiles d'olive des autres huiles. Les plus importantes de ces dernières ont été examinées; on n'a pu les préparer au laboratoire, mais les conditions dans lesquelles nous nous les sommes procurées nous les font considérer comme pures. Or, tandis qu'une huile d'olive présentait une densité de 0,911 à 24°, on obtenait les chiffres suivants pour la densité de différentes huiles, à la même température :

	gr.		gr.
Huile de sésame..........	0,917	Huile de colza...........	0,910
Huile de coton............	0,9165	Huile de caméline.........	0,920
Huile d'arachide..........	0,912	Huile de lin..............	0,928
Huile d'œillette...........	0,9205		

« La densité des huiles d'arachide et de colza est voisine de celle de l'huile d'olive ; mais d'autres caractères les écartent tellement de cette dernière, qu'il est impossible de faire de confusion entre ces trois produits.

« *Action des réactifs Cailletet et Audoynaud.* — Le réactif Cailletet (acide azotique du commerce chargé de vapeur nitreuse) a donné avec les divers échantillons d'huiles d'olive une coloration verte, mais cette coloration n'était pas toujours pure ; l'huile de *Blanquetier*, notamment, a fourni un vert très chargé de jaune. La réaction indiquée par M. Audoynaud, action de l'acide azoto-sulfurique et de l'éther sur l'huile additionnée de bichromate de potasse, a, le plus souvent, donné une franche coloration verte; dans quelques cas, la teinte était mêlée de jaune. Une huile d'olive d'Arabanier, préparée le 3 avril, s'est colorée en jaune vert.

« *Action du brome.* — Les deux méthodes de détermination des acides gras non saturés par l'absorption du brome ou de l'iode par les huiles non saponifiées, méthodes appliquées récemment en Angleterre, ont fourni à leurs auteurs des résultats qui présentent des divergences et des anomalies considérables. Pour mesurer l'absorption du brome par les huiles, nous opérons de la manière suivante, qui est très rapide : 5 grammes d'huile sont pesés dans un tube à essai d'environ 15 centimètres de longueur et de 15 millimètres de diamètre ; on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution au cinquième de potasse dans l'alcool à 93°. Par l'agitation, l'huile se dissout ; le tube est alors bouché imparfaitement et chauffé au bain-marie à la température nécessaire pour obtenir une légère ébullition de la solution. Au bout d'un quart d'heure, la sponification est terminée. Le volume du liquide est amené, avec de l'alcool, à 50 centimètres cubes si l'on opère sur de l'huile d'olive. On prend 5 centimètres cubes de cette solution alcoolique, que l'on met dans un tube pouvant être fermé par un bouchon de verre ; on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, puis, à l'aide d'une burette graduée, on verse dans le tube une solution aqueuse de brome aussi concentrée que possible. On agite fortement après chaque addition d'eau bromée, et l'on s'arrête lorsque le liquide a pris une légère teinte jaune persistante. La correction nécessaire pour obtenir une teinte nettement perceptible est d'environ 0 centimètre cube 1.

« L'action du brome sur les acides gras non saturés, ainsi mis en liberté, a été sensiblement constante dans les conditions que nous venons d'indiquer.

« Le titre de la solution de brome se prend avec 10 centimètres cubes d'une solution à 1/100 d'acide arsénieux dans l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il est nécessaire, lorsqu'on fait des séries de dosages, de prendre ce titre de temps en temps, car il va en s'affaiblissant.

« Cette méthode, appliquée à la mesure des acides gras non saturés contenus dans sept échantillons d'huile d'une même variété d'olives, préparés du 27 novembre 1885 au 4 juin 1886, ne nous a montré que des différences insignifiantes ; le minimum d'absorption de brome a été : pour 1 gramme d'huile, de 0 gr. 512, et le maximum

de 0 gr. 522. L'étude comparative, au même point de vue, des huiles de différentes variétés d'olives des Alpes-Maritimes, du Var et de Vaucluse nous a donné des absorptions variant de 0 gr. 500 à 0 gr. 544. Cette dernière quantité est due à l'huile de *Blanquetier*, qui se distingue encore, dans ce cas, des autres huiles d'olive.

« 1 gramme d'huiles d'autres provenances a absorbé les quantités de brome indiquées ci-dessous :

	gr.		gr.
Huile de coton............	0,645	Huile de colza............	0,640
Huile de sésame..........	0,695	Huile de caméline.........	0,817
Huile d'arachide...........	0,530	Huile de lin..............	1,000
Huile d'œillette...........	0,835		

« Sauf celui qui se rapporte à l'huile d'arachides, ces chiffres diffèrent notablement de ceux qui ont été obtenus avec les huiles d'olive. Au cours de ces dosages, l'huile d'arachide ne peut être confondue avec l'huile d'olive, car la solution de son savon dans les 50 centimètres cubes d'alcool se prend en masse presque instantanément à la température de 15°, tandis que la solution du savon préparé avec l'huile d'olive reste limpide.

« On peut conclure de ce qui précède que le caractère le plus constant des huiles d'olive qui ont été préparées au laboratoire, c'est la densité. L'absorption du brome par les acides gras de l'huile saponifiée, presque constante pour une même variété d'olives récoltées à des époques très différentes, présentant un écart d'environ 9/100 pour les différentes variétés étudiées, peut être utilisée pour distinguer les huiles d'olive (au moins celles du sud-est de la France) des huiles de coton, de sésame, d'œillette, de colza, de caméline, de lin. L'huile d'arachide se reconnaît facilement à la solidification de son savon. »

— Sur la pêche de la sardine. Note de M. Launette, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— De la formation du bois *rouge* dans le sapin et l'épicéa. Note de M. Émile Mer, présentée par M. Duchartre.

— Sur la faune de vertébrés miocènes de la Grive-Saint-Alban (Isère). Note de M. Charles Depéret, présentée par M. Albert Gaudry.

— Expériences synthétiques sur l'abrasion des roches. Note de M. J. Troulet, présentée par M. Daubrée.

— Sur les gisements et l'âge de la bauxite dans le sud-est de la France. Note de M. Louis Roule, présentée par M. Hébert.

— Sur la distribution de la nébulosité moyenne à la surface du globe. Note de M. L. Teisserenc de Bort, présentée par M. L. Mascart.

M. Ch.-V. Zenger adresse une note relative à l'emploi des lentilles aplanétiques et des miroirs dans la photographie céleste.

L'auteur étudie comparativement la puissance photochimique des lentilles et celle des miroirs, et donne quelques nouveaux développements sur la méthode de pose secondaire automatique par la phosphorescence, ayant pour but de réduire le temps de pose pour la photographie des étoiles. Il dit arriver ainsi, pour les étoiles de 16e grandeur, à un temps de pose de dix minutes au plus, au lieu de quatre-vingts minutes, tout en faisant usage de lentilles et de miroirs ne dépassant pas 4 à 8 pouces d'ouverture.

M. Compagnon annonce qu'il avait imaginé et mis en pratique, dès 1882, un batteur de mesure, permettant de transmettre la mesure à distance.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret, jusqu'à 5 heures 1/4

SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

PRIX DES ARTS CHIMIQUES (3,000 FRANCS)

Rapport fait par M. de Luynes sur le concours pour l'utilisation de la naphtaline à la fabrication des matières colorantes.

La Société d'encouragement a décidé qu'un prix de 3,000 francs serait décerné à l'auteur d'un travail sur l'utilisation de la naphtaline et sa transformation en matières colorantes.

Un seul mémoire a été présenté, par M. Roussin; il renferme le résumé des travaux de ce chimiste sur les produits de la naphtaline et les matières colorantes qu'il en a dérivées.

Les premières recherches de M. Roussin remontent au commencement de l'année 1861; elles comprennent la description de procédés qui ont permis les premiers d'obtenir industriellement la nitronaphtaline et la naphtylamine.

Quelques semaines plus tard, après des études sur les produits colorés que donne la nitronaphtaline soumise à l'action des réducteurs alcalins, tels que les sulfures, les protosels d'étain dissous dans la potasse caustique, le cyanure de potassium, etc., M. Roussin fut conduit à examiner l'action des agents réducteurs acides sur la binitronaphtaline. Il obtint alors une matière colorante nouvelle dont les propriétés se rapprochaient tellement de celles de l'alizarine de la garance, qu'il fut permis au premier abord d'espérer qu'il avait réalisé la reproduction de cette précieuse matière colorante.

Il convient de s'arrêter un instant sur le remarquable travail de M. Roussin.

On connaît le rôle considérable que joue la garance dans la teinture et l'impression des fibres et des tissus. La place exceptionnelle qu'elle occupe dans l'industrie des couleurs tient à l'éclat, à la solidité et à la variété des nuances qu'elle fournit. Elle donne, en effet, avec les différents mordants, le noir et le violet, le rouge et le rose, ainsi que les nuances intermédiaires.

La racine de la garance renferme plusieurs principes colorants. Deux d'entre eux, l'alizarine et la purpurine, avaient été surtout signalés par les chimistes; le plus important, l'alizarine, a été découvert, en 1826, par Robiquet et Colin.

Des tentatives nombreuses ont été faites pour arriver à la synthèse de l'alizarine; mais comme cette dernière, soumise à l'action des agents oxydants, donnait de l'acide oxalique et de l'acide phtalique, que l'on obtient également par l'oxydation de la naphtaline, on était convaincu que la naphtaline devait servir de point de départ pour arriver à l'alizarine; et c'est dans ce sens que tous les efforts furent dirigés pendant longtemps.

En suivant cet ordre d'idées, M. Roussin soumit la binitronaphtaline à un mode de réduction très original, l'action de l'acide sulfurique et du zinc à 200 degrés, et il obtint une matière colorante soluble dans l'acide sulfurique concentré, volatile sans décomposition, cristallisant par sublimation en belles aiguilles rouges, et dont la vapeur donnait dans le spectre des bandes d'absorption analogues à celles qu'on obtient avec la vapeur d'alizarine. Cette matière présentait donc, à première vue, la plupart des caractères de cette substance; mais l'épreuve en teinture démontra qu'elle était différente de l'alizarine. M. Roussin considéra ce corps, appelé depuis naphtazarine, comme un dérivé voisin de l'alizarine et de la purpurine. En effet, M. Lieberman démontra plus tard que la naphtazarine est une bioxynaphtoquinone rattachée à la naphtaline par les mêmes relations que celles qui unissent l'alizarine à l'anthracène. M. Roussin a donc bien découvert une alizarine, mais c'était celle de la naphtaline, et il est juste que son

nom soit cité dans l'histoire des travaux qui ont précédé la mémorable découverte de l'alizarine artificielle.

La naphtazarine n'a pas reçu d'application; mais ces premiers essais sur la naphtaline avaient mis à la disposition de M. Roussin une partie des matériaux qui lui ont permis d'accomplir, en 1875, ses plus importantes découvertes.

Il s'agit d'une nouvelle série de matières colorantes obtenues au moyen des dérivés sulfoconjugués des corps azoïques seuls ou combinés avec les amines et les phénols.

M. Roussin a d'abord décrit un nouveau procédé rapide et industriel de préparation de l'acide naphtionique, en prenant comme point de départ la naphtylamine et l'acide sulfurique ordinaire. Il transforma ce corps en acide diazonaphtionique, et, en soumettant ce dernier à l'ébullition dans l'eau, il obtint une matière rouge cristallisée, teignant la laine et la soie, qui n'est qu'une variété de la roccelline et qui résulte de la combinaison de l'acide diazonaphtionique avec le sulfonaphtol mis en liberté par suite de l'élévation de température.

Quelques jours après, il préparait une autre matière, connue sous le nom de rouge amélie, par l'action de l'acide diazonaphtionique sur le naphtionate de soude.

En faisant agir successivement l'acide diazonaphtionique sur la naphtylamine et sur les différents phénols connus, il découvrit autant de matières colorantes nouvelles correspondantes.

Enfin, plus tard, il combinait l'acide diazosulfanilique aux naphtols α et β, et il obtenait les corps connus sous les noms d'orangés 1 et 2.

Il serait trop long de donner la liste des couleurs nombreuses qui prirent naissance entre les mains de M. Roussin. Il suffit de dire qu'elles résultent toutes de l'action des dérivés azoïques de l'acide naphtionique et de l'acide sulfanilique sur les phénols, sur les amines primaires, sur les monamines secondaires, telles que la diphénylamine, sur les alcalamides, sur les diamines aromatiques, la phénylènediamine et ses isomères.

Le procédé de préparation est très simple; on verse en agitant vivement une solution de naphtionate ou de sulfanilate alcalin additionné d'azotite de soude dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; l'azodérivé ainsi obtenu est mélangé avec une solution froide et étendue du phénol ou de l'amine qu'on veut employer. La matière colorante se précipite immédiatement.

On peut changer le moment de l'introduction de la molécule sulfurique, c'est-à-dire faire agir l'acide sulfurique sur l'amine ou le phénol, ou sur le produit coloré et insoluble résultant de la combinaison du diazo d'une amine avec un phénol.

Beaucoup de composés nouveaux ont déjà été obtenus; il est facile d'en prévoir beaucoup d'autres. La découverte de M. Roussin a donc ouvert la voie à la préparation d'une série de couleurs nouvelles dont il est impossible de fixer le nombre.

Toutes ces matières sont remarquables par leur éclat, leur solidité, leur solubilité dans l'eau, et le rendement presque théorique de leur fabrication. Plusieurs d'entre elles servent à remplacer des produits naturels, autrefois d'un usage courant, mais qui laissaient à désirer sous le rapport de la solidité; tels sont l'orseille, le curcuma et la cochenille, dont la consommation et la valeur ont considérablement diminué.

Aussi l'apparition de ces composés a-t-elle causé une vive surprise dans l'industrie et une véritable révolution dans le commerce et l'emploi des matières colorantes.

Comme cela arrive toujours lorsqu'un terrain se trouve préparé après une longue période de recherches scientifiques, d'autres savants ont trouvé, vers la même époque à peu près, des produits semblables; mais c'est à M. Roussin qu'appartient la priorité de leur découverte. Voici, du reste, ce que dit à ce sujet M. Lauth, le rapporteur très autorisé de la classe 47 du jury de l'Exposition de 1878 :

« L'industrie s'est enrichie, depuis 1875, d'une série de matières colorantes constituées par les dérivés sulfoconjugués des corps azoïques, seuls ou combinés avec les phénols. La beauté de ces matières, leur solidité, leur bon marché sont tels, qu'elles ont conquis en peu de temps une importance de premier ordre. C'est par millions de francs que se chiffre aujourd'hui la production de ces couleurs. Le mérite de cette

découverte revient à M. Roussin, qui a établi ses droits dans une série de plis cachetés déposés à l'Académie des sciences, du 6 juin 1875 au 22 mars 1876. Comme nous le verrons plus loin, M. Roussin a été suivi de très près par d'autres savants, et cela n'a rien d'étonnant..... »

En résumé, M. Roussin n'a pas seulement doté l'industrie de produits qui ont déjà reçu les applications les plus importantes, mais il a créé des méthodes nouvelles qui promettent pour l'avenir les plus brillants résultats. Son nom vient donc prendre place, et dans les premiers rangs, parmi les noms des chimistes français qui ont contribué pour une part si éclatante au développement de la fabrication des matières colorantes dérivées du goudron de houille.

Votre comité est d'avis que M. Roussin a satisfait de la manière la plus complète aux conditions du programme pour l'utilisation et l'application de la naphtaline à la production de matières colorantes, et il a l'honneur de vous proposer de lui décerner le prix de 3,000 francs fondé par la Société d'encouragement.

Signé : De Luynes, *rapporteur*.

SUR LE CHLORURE DE SOUFRE ET SON EMPLOI POUR LA VULCANISATION DU CAOUTCHOUC

Par M. Ch.-A. Fawsitt.

Mémoire lu à la section de Manchester de la « Society of Chemical Industry ».

En 1886, Parker découvrit que le caoutchouc peut être vulcanisé par immersion réitérée pendant quelques instants dans une solution de chlorure de soufre dans du sulfure de carbone. C'est cette découverte qui donna naissance à la fabrication industrielle du chlorure de soufre. Bien que ce produit soit actuellement d'une importance incontestable pour les fabricants de caoutchouc, ceux-ci ont, pour la plupart, des notions très vagues sur sa nature et ses propriétés.

C'est pour cette raison que je me suis décidé à donner lecture du présent mémoire à cette section où l'industrie du caoutchouc est si largement représentée.

Mon travail comprend :

1° La description de différents chlorures de soufre et des produits commerciaux;
2° L'étude de leur décomposition par l'eau;
3° L'emploi du chlorure de soufre pour la vulcanisation du caoutchouc;
4° Une méthode pour doser le soufre et le chlore dans le chlorure de soufre.

I

Il est un fait acquis qu'il existe trois différents chlorures de soufre : le protochlorure de soufre S^2Cl^2, le bichlorure de soufre SCl^2 et le tétrachlorure de soufre SCl^4. Nous n'avons à nous occuper que des deux premiers.

Le *protochlorure de soufre* S^2Cl^2 est un liquide jaune ayant une densité de 1.7064 à 0° centigrade, et de 1.6822 à 15°5 centigrades, bouillant de 136 à 137° centigrades à une pression de 755 millimètres. Ces chiffres représentent la moyenne de plusieurs déterminations que j'avais faites avec soin sur des échantillons purs. Ce chlorure est une combinaison stable et bien définie.

Le *bichlorure de soufre* SCl^2 est un composé instable, d'un rouge foncé, existant à l'état pur seulement à la température au-dessous de 10° centigrades. Suivant Dumas, il a une densité de 1.62; son point d'ébullion n'est pas constant.

MM. Thorpe et Dalzell (1) constatent qu'un liquide foncé, regardé comme un mélange de S^2Cl^2 et de SCl^2, est obtenu en faisant passer du chlore dans du protochlorure de soufre. Chauffé, ce liquide commence à bouillir vers 64° et se décompose. Son point d'ébullition monte graduellement jusqu'à ce qu'il atteigne 136° centigrades où il reste constant. J'ai répété l'expérience et trouvé que, étant chauffé à un bain d'huile, le liquide commence à bouillir vers 49° centigrades et perd 10 pour 100 vers 64° centigrades. Un feu nu détermine une décomposition plus rapide.

Le *tétrachlorure de soufre* existe seulement à la température de 22° centigrades, et ses propriétés ne sont pas bien déterminées.

On sait que, dans son brevet pris en 1846, Parker mentionne un chlorure de soufre solide. Aucun des chlorures de soufre connus n'existant à l'état solide, je crois que le chlorure solide de Parker n'est autre chose que l'oxytétrachlorure de soufre $S^2O^3Cl^4$, lequel devait se former sans doute en quantités considérables, vu l'état imparfait des appareils alors en usage dans la fabrication du chlorure de soufre.

En commerce, le terme « chlorure de soufre » comprend toutes les sortes de ce produit qui sont actuellement employées dans différentes branches d'industrie. A l'aspect extérieur, ces produits ne diffèrent que dans leur couleur qui varie du jaune pâle au rouge foncé. Nous allons rechercher quelle est la différence entre leur composition et leurs propriétés.

J'ai trois échantillons de chlorure de soufre légèrement coloré. Ils ont à peu près la même composition et diffèrent un peu dans leur nuance, en raison de la différence de leur mode de fabrication.

Voici leur densité rapportée à celle de l'eau à 15°5 centigrades :

N° 1	1.6820
N° 2	1.6826
N° 3	1.6846

Leur point d'ébullition est :

N° 1	136 à 137° centigrades.
N° 2	136 à 137° —
N° 3	135 à 137° —

L'analyse des échantillons 1 et 3 a donné les résultats suivants :

	N° 1.	N° 3.	Théorie S^2Cl^2.
Soufre	47.33	48.30	47.41
Chlore	52.09	51.27	52.59

On voit que l'échantillon n° 3 contient 48.3 pour 100 de soufre.

Ce percentage est de 1.1 supérieur à celui exigé par la théorie. Ce surplus de soufre ne pouvant pas être séparé par distillation, il ne doit pas être considéré comme étant à l'état libre. Les données obtenues pour la densité, le point d'ébullition et la composition des trois échantillons indiquent suffisamment qu'ils s'approchent du protochlorure de soufre.

Les échantillons plus foncés de chlorure de soufre ont la densité suivante :

N° 4	1.671 à 15.5° centigrades.
N° 5	1.657

Le chlorure foncé n'a pas de point d'ébullition fixe.

L'analyse de l'échantillon n° 5 a donné les résultats suivants :

	N° 5.	Théorie SCl^2
Soufre	39.67	31.07
Chlore	60.03	68.93

(1) Phil. Mag., 1871, 309.

Ces chiffres laissent supposer que le chlorure foncé est un mélange de S^2Cl^2 et de SCl^2, et qu'il a une composition moins définie que le chlorure jaune.

II

Ainsi que l'on sait, le chlorure de soufre fume fortement étant exposé à l'air atmosphérique, ce dernier contenant toujours de la vapeur d'eau qui provoque la décomposition du chlorure. Les fumées sont composées principalement par l'acide chlorhydrique.

Il est généralement admis que le protochlorure de soufre se décompose, au contact de l'eau, suivant l'équation :

$$2S^2Cl^2 + 3H^2O = H^2SO^3 + 4HCl + 3S.$$

En cherchant à me rendre compte de la décomposition du chlorure foncé par l'eau, je suis arrivé à la conclusion qu'en raison de sa plus grande teneur en soufre, il devrait fournir plus de SO^2 que le chlorure jaune. L'oxydation graduelle de SO^2 en H^2SO^4 qui aurait lieu dans ce cas étant préjudiciable à la vulcanisation du caoutchouc, le chlorure foncé serait moins propre à cet usage que le chlorure jaune. Pour vérifier cette conclusion, j'ai décomposé avec de l'eau des quantités définies de chlorure jaune n° 2 et de chlorure foncé n° 5 et cherché à déterminer l'anhydride sulfureux formé avec une solution type d'iode. Mais j'ai échoué à cause de la difficulté que j'avais éprouvée à saisir le moment final de la réaction. J'avais prié M. le professeur Dittmar d'exécuter cette expérience. Après avoir essayé la méthode de l'iode et échoué, pour les mêmes raisons que moi, M. Dittmar a adopté la méthode suivante qui donne de bons résultats :

Une quantité définie de chlorure a été placée, avec de l'eau refroidie après ébullition, dans une cornue tubulaire jointe à un condenseur qui aboutissait à un appareil contenant du permanganate de potasse en solution. Avant de commencer l'expérience, on a rempli tous les appareils d'acide carbonique ; on a fait aussi passer dans les appareils un faible courant du même gaz pendant toute la durée de l'expérience. Après que le chlorure eut été abandonné pendant quelque temps au contact de l'eau, on a commencé à chauffer la cornue. L'anhydride sulfureux formé, après avoir passé par le conducteur, entrait dans l'appareil contenant du permanganate, s'oxydait en acide sulfurique et était précipité finalement à l'état de sulfate neutre de baryum.

Dans la solution restant dans la cornue on a trouvé et déterminé l'acide sulfurique.

J'ai été étonné d'avoir trouvé que le chlorure jaune a fourni plus de SO^2 que le chlorure rouge.

Voici les résultats :

Chlorure jaune..............	3.74 pour 100 de soufre à l'état de SO^2.
Chlorure rouge..............	3.43 pour 100 de soufre à l'état de SO^2.

Un autre fait qui a été mis en évidence par cette expérience, c'est que, dans sa décomposition par l'eau, le chlorure jaune a produit moins d'acide sulfurique que le chlorure rouge :

Chlorure jaune..............	2.08 pour 100 de soufre à l'état de H^2SO^4.
Chlorure rouge..............	9.31 pour 100 de soufre à l'état de H^2SO^4.

Il est vrai qu'en variant la température et les quantités relatives de chlorure et d'eau, on peut modifier ces résultats. Mais il est d'une grande importance pour les fabricants de caoutchouc de retenir que si le chlorure de soufre ou le caoutchouc contiennent de l'humidité, une réaction analogue doit avoir lieu et doit exercer une influence préjudiciable sur la qualité du produit obtenu, surtout dans le cas d'emploi du chlorure rouge.

En outre des acides sulfureux et sulfurique, la décomposition du chlorure de soufre par l'eau donne encore naissance à d'autres composés sulfurés. C'est ainsi qu'il se forme toujours de petites quantités d'hydrogène sulfuré. En abandonnant pendant quelque temps le mélange de chlorure de soufre et d'eau et en en traitant une petite portion avec

de la soude caustique en solution, on obtient un précipité de soufre. La formation de ce précipité et le dégagement d'hydrogène sulfuré indiquent, à mon avis, la présence de l'acide tétrathionique ou pentathionique.

III

Le chlorure de soufre s'emploie principalement pour la vulcanisation du caoutchouc. Ainsi que l'on sait, le caoutchouc, étant trempé dans une solution de chlorure de soufre dans du sulfure de carbone, devient vulcanisé par suite de la substitution d'une petite quantité de soufre à l'hydrogène. En employant une solution suffisamment concentrée de chlorure de soufre, on peut rendre appréciable le dégagement d'hydrogène.

Etant donnée la différence qui existe entre les produits commerciaux du chlorure de soufre, on se demande si, appliqués dans des conditions identiques à la vulcanisation du caoutchouc, ils donneraient les mêmes résultats. Dans le cas où les résultats ne seraient pas les mêmes, il serait intéressant de rechercher à quoi tient leur différence.

Il existe deux modes d'employer le chlorure de soufre pour vulcaniser le caoutchouc ; ce sont la vulcanisation par voie humide et la vulcanisation par évaporation.

La *vulcanisation par voie humide* consiste en un trempage des objets de caoutchouc dans du chlorure de soufre dissous dans du sulfure de carbone ou de l'essence de pétrole. Afin de me faire une idée de la valeur relative de différentes sortes de chlorure, je me suis procuré une fine étoffe de caoutchouc et j'ai procédé tout d'abord à la détermination de la quantité de soufre retenu par le caoutchouc dans les cas d'emploi de différentes espèces de chlorure en solutions de force variable.

J'ai choisi pour les essais les échantillons de chlorure n^{os} 1 et 5. Dans un autre échantillon n° 5, j'ai séparé par distillation la portion la plus volatile, en vue de déterminer l'effet que produit la portion distillant au-dessus de 64° centigrades d'un chlorure qui s'approche par sa composition du bichlorure de soufre.

Voici la méthode par laquelle j'ai opéré :

Les pièces de caoutchouc ont été chauffées pour chasser toute humidité et trempées dans l'un ou l'autre chlorure dissous dans du sulfure de carbone, la durée de l'immersion étant dans les deux cas de 15 secondes.

Après avoir été retirées de la solution, les pièces, une seule exceptée, ont été deux fois plongées dans du sulfure de carbone pur afin d'enlever le chlorure qui adhérait à la surface. Enfin, elles ont été desséchées dans un bain d'air à une température de 60 à 65° centigrades.

Le tableau I montre les résultats de cette expérience :

TABLEAU I.

NUMÉROS.	SORTE DE CHLORURE.	PROPORTIONS EMPLOYÉES PAR VOLUME.		DURÉE de L'IMMERSION.	APRÈS LE TRAITEMENT.	SOUFRE RETENU POUR 100.	
		Chlorure.	Sulfure.			1 chlorure pour 30 de dissolvant.	1 chlorure pour 60 de dissolvant.
				secondes.			
1	Légèrement coloré...	1	60	15	Lavé deux fois avec du sulfure.	0.464	»
2	Légèrement coloré...	1	60	15	Non lavé.	0.921	»
3	Légèrement coloré...	1	30	15	Lavé deux fois.	»	0.791
4	Foncé.	1	60	15	Lavé deux fois.	0.785	»
5	Foncé.	1	30	15	Lavé deux fois.	»	1.461
6	Volatil...........	1	60	15	Lavé deux fois.	1.144	»
7	Volatil...........	1	30	15	Lavé deux fois.	»	1.839

Ces résultats font voir que les chlorures contenant une proportion plus considérable d'éléments volatils agissent plus rapidement sur le caoutchouc, c'est-à-dire que, par une force égale, ils cèdent dans un temps donné plus de soufre au caoutchouc que les chlorures moins volatils. En comparant les expériences 1 et 2, on voit que le lavage du caoutchouc après le traitement avec le chlorure sépare une quantité notable de soufre déposé sur la surface, ce qui ne manque pas d'exercer une action favorable sur la quatité du produit. En employant 1 partie de chlorure pour 30 parties de sulfure de carbone, on trouve que le caoutchouc s'empare de 1.75 fois autant de soufre que dans le cas de 1 partie de chlorure pour 60 parties de dissolvant.

J'ai fait encore d'autres expériences avec des échantillons de chlorure n^{os} 1, 3 et 5, et la portion distillée du n° 5. En voici les résultats :

TABLEAU II.

NUMÉROS	SORTES DE CHLORURE.	PROPORTIONS EMPLOYÉES PAR VOLUME. Chlorure.	Sulfure.	DURÉE de L'IMMERSION.	APRÈS LE TRAITEMENT.	REMARQUES.
				secondes.		
1	Légèrement coloré 1.	1	60	3	Non lavé.	Caoutchouc souple et élastique.
2	Foncé 5...........	1	60	3	Non lavé.	Moins élastique que 1.
3	Légèrement coloré 1.	1	60	15	Lavé avec CS^2.	Moins élastique que 1.
4	Légèrement coloré 1.	1	60	15	Non lavé.	Moins élastique que 1.
5	Légèrement coloré 3.	1	60	15	Lavé avec CS^2.	Moins élastique que 1.
6	Légèrement coloré 3.	1	60	15	Non lavé.	Moins élastique que 1.
7	Foncé 5...........	1	60	15	Lavé avec CS^2.	Moins élastique que les précédents.
8	Foncé 5...........	1	60	15	Non lavé.	Tendance à raidir.
9	Portion volatile SCl^2.	1	60	15	Non lavé.	Boursouflé et vicié.
10	Légèrement coloré 1.	1	30	15	Lavé avec CS^2.	Souple et élastique.
11	Légèrement coloré 1.	1	30	15	Non lavé.	Souple et élastique.
12	Légèrement coloré 3.	1	30	15	Lavé avec CS^2.	Souple et élastique.
13	Légèrement coloré 3.	1	30	15	Non lavé.	Souple et élastique.
14	Foncé 5...........	1	30	15	Lavé avec CS^2.	Vicié.
15	Foncé 5...........	1	30	15	Non lavé.	Vicié.
16	Légèrement coloré 1.	1	15	15	Lavé avec CS^2.	Souple et élastique.

Ces résultats montrent que le chlorure jaune agit presque tout à fait autrement que le chlorure foncé. Traité avec le premier, le caoutchouc ne manifeste aucune tendance à raidir, même quand on emploie une solution de 1 partie de chlorure pour 15 parties de sulfure; tandis qu'une solution de 1 partie de chlorure foncé pour 60 parties de sulfure rend déjà le caoutchouc inélastique.

Il résulte de toutes ces expériences que le chlorure foncé est moins favorable à la vulcanisation du caoutchouc que le chlorure jaune.

Je vais mentionner encore un autre point qui est d'une grande importance pour la vulcanisation du caoutchouc par voie humide.

Lorsque le sulfure de carbone s'évapore à l'air, il produit un froid et condense l'humidité qui se trouve dans l'atmosphère et se dépose sur le caoutchouc à l'état d'eau. Mais si le sulfure de carbone est évaporé en vase clos, on n'y trouve trace d'eau.

Etant donné l'effet préjudiciable que produit sur la qualité du caoutchouc la présence de l'eau pendant la vulcanisation, il serait d'une grande utilité d'opérer toujours en vase clos.

Vulcanisation par évaporation. — Une méthode pour vulcaniser le caoutchouc par les vapeurs du chlorure de soufre fut brevetée en 1878 par M. Abbott et appliquée par

plusieurs fabricants de caoutchouc. Cette méthode consiste à placer les objets de caoutchouc dans une chambre dans laquelle on évapore du chlorure de soufre. On voit que pour que l'opération suive une marche régulière, il importe que le chlorure de soufre ait un point d'ébullition à peu près constant. Or, comme nous l'avons vu plus haut, ce n'est pas le cas du chlorure foncé, ce qui fait que celui-ci est peu applicable à la vulcanisation du caoutchouc par évaporation.

IV

Dans l'analyse du chlorure de soufre, il faut se garder de trop exposer l'échantillon à l'air parcequ'il attire l'humidité et se modifie dans sa composition. Pour parer à cet inconvénient, on procède comme il suit :

On prend une petite bulbe en verre mince étirée en tube étroit et, après l'avoir chauffée, on plonge le tube dans le chlorure de soufre analysé. En laissant refroidir la bulbe, on y fait entrer une petite quantité de chlorure, après quoi on la chauffe jusqu'à ce qu'elle se remplisse de vapeur et on plonge de nouveau le tube dans le chlorure. De cette façon, on remplit la bulbe du chlorure qu'il s'agit d'essayer et on ferme le tube. Le poids de la bulbe étant connu, il est facile de déterminer le poids du chlorure qu'elle renferme.

Dosage du soufre. — On verse dans un petit flacon 25 centimètres cubes environ d'acide azotique concentré. Après y avoir mis la bulbe contenant le chlorure, on la casse et, pour modérer la marche de la réaction, on plonge le flacon dans de l'eau froide. S'il reste une certaine quantité de soufre non décomposé, on chauffe doucement le flacon, on y ajoute parfois un cristal de chlorate de potasse, jusqu'à ce que tout le soufre soit oxydé. On sépare ensuite l'excès d'acide azotique par évaporation du liquide au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique.

On reprend avec de l'eau et on détermine le soufre dans l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate neutre de baryum.

Dosage du chlore. — On casse une bulbe, contenant 2 grammes environ de chlorure, dans un flacon de 280 centimètres cubes de capacité contenant de l'eau ou une faible solution de soude caustique.

On agite le contenu et, la décomposition étant accomplie, on l'abandonne pendant quelque temps. On en verse une quantité déterminée dans un flacon, et si le liquide montre une réaction acide, on le neutralise avec Na^2CO^3. On le fait bouillir avec de l'acide azotique, et après avoir filtré, on détermine le chlore dans HCl, en le précipitant à l'état de AgCl.

J. E.

NOUVEAU PROCÉDÉ POUR LA PRODUCTION DES MÉTAUX ALCALINS

Par HAMILTON Y CASTNER, de New-York (1).

(*Chemical News*, 29 octobre 1886.)

Je vais d'abord donner une brève description du procédé jusqu'à présent employé pour fabriquer les métaux alcalins, j'indiquerai les défauts de ce procédé qui s'opposent à une production économique du métal, avant d'expliquer la méthode que j'ai imaginée pour obtenir leur réduction et ses avantages sur l'ancien procédé. Bien que dans le mémoire dont on va prendre connaissance, il soit fait mention seulement du sodium, les mêmes observations peuvent s'appliquer au potassium, car le procédé est aussi bon dans la pratique pour la production de l'un ou l'autre métal.

La méthode précédemment employée, consiste à chauffer fortement, à une chaleur intense, un mélange intime de neuf parties *de carbonate de sodium*, quatre parties de charbon, et une partie de chaux dans des vases en fer forgé, de forme cylindrique, placés horizontalement dans un fourneau, lesdits cylindres étant munis d'un petit tube

---

(1) Mémoire lu devant la section chimique de l'Institut Francklin le 12 octobre 1886.

pour conduire les vapeurs métalliques et les gaz produits pendant la réduction, dans un condenseur lié au tube et où les vapeurs sont condensées, ce qui donne le sodium. Les cylindres doivent être faits en fer forgé, métal dont on peut uniquement faire usage pour résister à la chaleur. Leurs dimensions ne doivent pas excéder six pouces de diamètre et cinq pieds de longueur.

Le mélange de carbonate de sodium, de charbon et de chaux doit avoir été finement pulvérisé et calciné pour le rendre plus compact avant de l'introduire dans les cylindres. La chaux est ajoutée pour rendre la masse réfractaire, autrement l'alcali fondrait au moment où la charge atteint une température assez haute et se séparerait du carbone léger et infusible. Le carbone doit être dans la proportion de quatre à neuf au carbonate de sodium, rapport trouvé nécessaire dans la pratique afin de maintenir chaque particule de soude dans le mélange réfractaire, avec un excès de carbone directement adjacent ou en contact réel.

Nonobstant le fait bien connu de la réduction du sodium, hors de ses oxydes à un degré de chaleur à peine supérieur au point de réduction de l'oxyde de zinc, la chaleur nécessaire pour accomplir la réduction par ce procédé et ne pas obtenir plus d'un tiers du métal contenu dans chaque charge, approche de très près le point de fusion du fer forgé.

Tout procédé imaginé, pour la fabrication du sodium, et de nature à diminuer son prix de revient serait un perfectionnement de la méthode ancienne en un ou plusieurs des sens suivants, par exemple :

1° Le procédé devrait être plus simple dans ses détails et ne pas exiger les soins et les ménagements nécessaires dans l'emploi du procédé, de la méthode aujourd'hui en usage ;

2° Il produirait la réduction à une température comparativement basse et ferait ainsi l'épargne du charbon, il empêcherait l'excessive destruction du fer qui entre jusqu'à présent pour moitié dans le prix de revient du sodium obtenu ;

3° En augmentant le rendement du sodium puisque dans l'ancienne méthode où lorsque l'on obtient un tiers du métal contenu dans les charges, le résultat est considéré comme très satisfaisant.

Le procédé que j'emploie consiste à réduire soit l'hydrate, soit le carbonate d'un alcali lorsqu'on l'a mis en fusion à des températures modérées, au moyen d'un carbure du métal ou de son équivalent de manière à éviter l'excès de carbone et rendre inutile l'addition de la chaux. La substance réductrice, en raison de sa composition et de sa densité reste au-dessous de la surface et par conséquent en contact direct avec l'alcali en fusion. Par équivalent du carbure d'un métal, j'entends un composé mécanique de carbone et du métal d'où la séparation du métal ne puisse être produite si ce n'est à l'aide des acides ou d'une chaleur intense. Je produis un composé de cette nature en faisant chauffer dans un vase clos un mélange de goudron et de fer préalablement amené dans un état de grande division par l'oxyde carbonique ou l'hydrogène. D'après l'expérience, on emploie des proportions de goudron et de fer, telles qu'elles fournissent après la cuisson du mélange une masse pesante de coke métallique ayant à peu près la composition

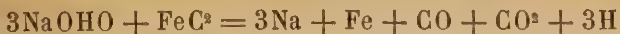
Fer..	70 centièmes.
Carbone	30 —
	100

ce qui correspond à la formule FeC^2.

Ce composé mécanique, après pulvérisation, est prêt pour l'emploi. Il consiste en fines particules de fer, enveloppées de carbone et répond absolument aux propriétés d'un carbure véritable.

Je préfère employer la soude caustique dans la préparation du sodium, en raison de sa fusibilité et la mettre en mélange avec une quantité telle du « carbure » ainsi nommé, que le carbone contenu dans le mélange ne soit pas en excès sur la quantité théorique-

ment requise pour réduire toute la soude en sodium d'après la réaction suivante :



$$3NaOHO + FeC^2 = 3Na + Fe + CO + CO^2 + 3H$$

ou pour chaque 100 livres de soude caustique pure, ajouter 50 livres de carbure contenant à peu près 22 livres de carbone.

Le traitement de ce mélange est opéré dans de grands creusets en fonte à l'intérieur d'un fourneau, en prenant les dispositions générales qui vont être indiquées. La chambre à feu du fourneau est divisée en petites chambres dont les dimensions dépendent de la grandeur des creusets à chauffer, et le nombre de ces compartiments est déterminé par la capacité de production demandée pour le fourneau. Au fond de chaque chambre est pratiquée une ouverture au travers de laquelle le creuset peut être élevé, par des moyens mécaniques, à la disposition qu'on veut lui donner dans le fourneau. Le couvercle nécessaire pour le creuset est fixé à demeure dans chaque chambre, et de ce couvercle s'élève le tube mené au dehors du fourneau jusqu'à l'intérieur des récipients, pour la condensation des vapeurs métalliques.

Pour l'opération, les creusets sont chargés du mélange dont j'ai parlé tout à l'heure, placés sur le plateau d'élévation, établi directement au-dessous de l'ouverture faite au fond de la chambre et monté ainsi dans le fourneau. Les bords des couvercles sont convexes, ceux des creusets sont concaves, de manière que les creusets en montant s'assemblent avec les couvercles et que, tenus par-dessous, ils puissent former un joint hermétique, empêchant le dégagement des gaz et des vapeurs, excepté par le tube établi dans ce but sur les couvercles. Le gaz qui est employé au lieu de charbon, en mélange avec l'air chaud, est introduit dans la chambre aussitôt les creusets, contenant la charge, mis en place; la réduction et la distillation commencent dès que le contenu des creusets a atteint 1000 degrés centigrades. Le sodium est réduit dans le creuset et distillé au dehors dans le condenseur en passant par le tube ajusté sur les couvercles des creusets. Aussitôt l'opération terminée, on abaisse les creusets et à leur place on en fait monter un autre contenant une charge nouvelle pendant le refroidissement de celui qui vient d'être extrait du fourneau, son nettoyage et son rechargement.

Les articulations qui soutiennent le couvercle en place sont disposées de telle sorte que le couvercle puisse être enlevé toutes les fois qu'il est nécessaire, sans arrêter les opérations dont la continuité est pratique.

En évitant les soins du mélange et de la calcination des ingrédients, préalables au chargement des cylindres et mettant de côté, d'une manière générale, la partie mécanique de l'ancien procédé dont les détails exigent les ménagements les plus délicats, la méthode dont on vient de lire la description sera reconnue douée de plusieurs avantages. Comme la charge est fondue, l'alcali et la matière réductrice sont en contact direct et ce fait, joint à l'appui donné au carbone par le fer divisé pour arracher l'oxygène à la soude, expliquent entièrement les raisons chimiques de l'accomplissement de la réduction à une température modérée.

En outre, par la réduction du métal d'une masse fondue dans laquelle les agents réducteurs sont maintenus en suspension, l'opération peut être pratiquée dans des creusets d'un grand diamètre, la réduction ayant lieu sur les surfaces de la masse où la chaleur est la plus grande et où la charge s'écoule en partant du centre pour prendre la place de celle qui est réduite.

Par l'ancien procédé, la chaleur nécessaire pour pénétrer jusqu'au centre de la charge réfractaire et réduire la soude en ce point maintenue, ajoutée à la chaleur absolument nécessaire pour accomplir la réduction, nécessite l'emploi de vases en fer forgé; et même quand ces vases sont construits d'un petit diamètre, ce qui fait disparaître en grande partie le désavantage de la méthode, les cylindres coûteux sont rapidement mis hors d'usage par les effets d'une chaleur intense.

L'abandon complet de l'emploi de la chaux et d'un excès de carbone écarte les véritables causes d'où résultait jusqu'à présent l'impossibilité d'un rendement complet du métal, et de cette manière, avec l'aide des autres avantages décrits, je réussis à obtenir

pleinement 90 pour 100 du métal, au lieu de 30 pour 100 obtenus précédemment. Dans l'ancien procédé, l'addition de la chaux est nécessaire pour empêcher la fusion, assurer quelque réduction quoiqu'en même temps elle forme avec une partie de la soude le composé connu sous le nom de chaux sodée, composé d'où le carbone ne peut réduire le sodium sans la chaleur la plus intense. En pratique, d'après la méthode ancienne, on emploie quatre livres de carbone pour neuf de carbonate de sodium.

C'est le double de la quantité nécessaire théoriquement pour réduire tout le sodium, même en admettant l'état oxyde de carbone pour la totalité du gaz provenant de la réduction. Lorsque, cependant, à peine un tiers de la quantité totale du sodium est tout ce que l'on obtient d'une charge, la proportion entre le sodium réduit et le carbone employé devient comme un est à six. L'effet d'un excès de carbone dans le mélange qui est réellement nécessaire, ainsi qu'il est expliqué plus haut, est de produire une excessive quantité d'oxyde carbonique, et celui-ci, en même temps que l'excès de carbone se combine avec les vapeurs du sodium métallique pour former divers composés dont le métal ne peut être séparé par distillation.

La réduction de la soude par le carbure d'un métal, ou son équivalent, en employant seulement le carbone suffisant pour établir la réduction indiquée ci-dessus, fournit des gaz constitués par l'hydrogène, l'oxyde carbonique, et l'acide carbonique, mélange dont l'effet sur les vapeurs du sodium est faible ou nul. Les creusets après le traitement contiennent une petite quantité de carbonate de soude et tout le fer du « carbure » encore en état de division extrême, encore uni avec un très petit pour cent de carbone. Ces résidus dans les creusets sont traités par l'eau chaude et la solution de soude est évaporée pour recouvrer le carbonate de soude; en même temps, on fait sécher le fer divisé, on le mêle avec du goudron et on cuit le mélange pour obtenir une quantité nouvelle du « carbure équivalent » indiqué.

NOTICES DIVERSES

Combustion de la glycérine par l'acide chromique.

Par Cross et Bevan.

(*Chemical News*, 7 janvier 1887.)

Nous avons annoncé récemment la description d'une méthode pour la mesure de la glycérine (dans les vins), méthode basée sur la combustion par l'acide chromique en présence d'acide sulfurique concentré. L'auteur adopte la méthode gravimétrique pour déterminer les produits de la combustion. Nous avons songé à essayer cette combustion particulière, suivant la méthode volumétrique décrite par l'un de nous, il y a quelque temps dans les *Chemical News*, LII, p. 207. Le pourcentage du carbone évalué par cette méthode en glycérine pure a été 38.7, le nombre théorique étant 39.1; par conséquent, la méthode fournit des résultats satisfaisants dans ce cas, comme nous l'avons trouvé dans beaucoup d'autres.

A l'adresse des personnes qui sont en possession du nitromètre de Lunge, nous dirons que cet instrument est très convenable pour l'objet dont il s'agit; nous nous proposons de donner, dans une circonstance prochaine, un compte rendu détaillé de la méthode et de son application à divers composés du carbone.

Même sujet.

Par Burghardt.

(*Chemical News*, 21 janvier 1887.)

Je lis dans les *Chemical News*, volume 55, p. 2, que MM. Cross et Bevan annoncen dans une courte note leur intention d'appliquer la méthode de combustion par l'acide

chromique à l'analyse des composés du carbone. S'ils veulent bien se reporter aux *Chemical News*, volume LIII, p. 278, ils verront que j'ai appliqué l'acide chromique à la détermination du carbone dans les eaux, et contrôlé les résultats en essayant la méthode de combustion, ainsi employée, au moyen de poids connus de sucre de canne pur, et que j'ai obtenu presque absolument la proportion théorique de carbone dans le sucre. MM. Cross et Bevan ont été, par conséquent, dévancés par moi, et, en fait, j'ai commencé de faire usage de la méthode de combustion en août 1884.

Le 7 décembre 1886, j'ai lu, devant la Société littéraire et philosophique de Manchester, un mémoire où j'ai développé longuement cette méthode pour l'analyse des eaux. J'ai fait ressortir la marche pour déterminer le carbone : 1° par la méthode indiquée dans mon premier mémoire; 2° en faisant bouillir avec une solution d'acide chromique d'une force connue, et titrant l'acide chromique restant après l'expérience, encore non réduit par le carbone et l'hydrogène, au moyen d'une solution titrée de sulfate ferreux, avec emploi d'une solution faible de ferrocyanure de potassium comme indicateur.

J'ai, en outre, signalé qu'en faisant bouillir les eaux avec l'acide chromique et l'acide sulfurique, la matière azotée est *entièrement* convertie en ammoniaque et que celle-ci reste dans l'appareil à l'état de sulfate d'ammoniaque. En faisant distiller cette ammoniaque au moyen d'une solution de soude caustique dans un récipient, le produit distillé contient tout l'azote (existant dans l'eau) en ammoniaque, et sa proportion est déterminée soit par le réactif de Messler ou de toute autre manière.

J'ai contrôlé ces analyses en essayant l'action de l'acide chromique sur la strychnine et en obtenant de très bons résultats en ce qui concerne le carbone et l'azote. Dans la discussion qui s'est élevée, j'ai insisté sur la convenance de la méthode pour l'*analyse ultime des composés organiques*, et je me suis réservé d'approfondir cette méthode telle que je venais de la faire connaître pour la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, et dans les composés organiques de toute espèce. Je réserve ce droit encore maintenant. Mon mémoire a été réellement une note préliminaire et il n'est pas encore sorti des mains de l'imprimeur.

Je me propose de contrôler ma méthode d'analyse volumétrique des composés organiques d'une manière très développée et de montrer, en outre, à quel point l'acide chromique peut être utile à la détermination de l'azote dans les engrais, les terres, les aliments, les eaux et *les composés organiques de tout genre*.

NOTES SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES FRUITS DE DAPHNIDIUM CUBEBA (1)

Par J. Oldham Braithwaite et E.-H. Farr, pharmaciens-chimistes.

L'apparition sur le marché de drogues de Londres, il y a quelques mois, d'une quantité considérable de fruits de *Daphnidium Cubeba*, introduits apparemment dans la croyance que c'étaient des cubèbes vrais, nous a permis de nous en procurer suffisamment pour en faire un examen chimique préliminaire; et comme aucune recherche semblable ne paraît encore avoir été instituée jusqu'à présent, sauf une courte note, lue l'année dernière à la Conférence par MM. Elborne et Wilson, nous avons pensé que quelques notes nouvelles sur ce sujet ne seraient peut-être pas dépourvues d'intérêt.

Ces fruits, dont M. E.-M. Holmes a bien voulu constater la nature, ne se distinguent pas à première vue de la drogue officinale, mais l'inspection attentive y découvre bientôt des différences caractéristiques. Ils sont d'une forme presque sphérique, d'une couleur brun jaunâtre sale; ils ont une odeur forte agréable, et une saveur aromatique amère. Ce

(1) *The Pharmaceutical Journal*, 18 septembre 1886. Lu à la *Bristish pharmaceutical Conference*.

sont des baies supères, uniloculaires, se détachant facilement d'un calice persistant et du court pétiole qui l'accompagne.

Le péricarpe est ridé, tendre et huileux, les ovules sont très durs et discoïdes : l'embryon est fortement oléagineux.

L'examen microscopique d'une section transversale des enveloppes du fruit montre encore d'autres différences par rapport au *Piper Cubeba*. Dans le *Daphnidium*, l'ovule est formé d'une couche de cellules allongées, extrêmement dures, dont l'extrémité est dirigée vers l'axe; il présente une couche interrompue de cellules sclérenchymateuses à sa face externe, et une couche plus tendre de cellules tabulaires dans le voisinage de l'embryon.

Le péricarpe est très oléagineux. Dans le *Piper Cubeba*, ces cellules allongées n'existent pas, l'ovule étant composé seulement d'un tissu sclérenchymateux hexagonal.

A. — *Extraction par l'éther de pétrole.*

A titre d'expérience préliminaire, 25 grammes de la drogue finement pulvérisée furent épuisés par macération dans un volume connu d'éther de pétrole. Une portion mesurée de ce liquide, ayant été évaporée, donna un résidu équivalent à 24.2 pour 100.

Ce résidu consistait en une masse onctueuse demi-solide, d'une couleur de xérès foncée, d'une odeur aromatique particulière et d'un goût savonneux amer. A 30° centigrades, il fond en un liquide ambré d'une teinte foncée.

Abandonné au repos, à l'état fondu, il perd peu à peu jusqu'à 1.25 pour 100 de son poids. Examiné dans un objectif de deux pouces, à la lumière polarisée, il a un aspect demi-cristallin, et l'on distingue la présence d'aiguilles rayonnées.

Comme il était évident qu'il existait des huiles fines et volatiles, une nouvelle portion de la substance primitive fut traitée en vue de l'extraction de chacune de ces sortes d'huiles, en quantité suffisante pour l'étude.

La comparaison avec l'huile volatile du *Piper Cubeba* a fourni les différences suivantes dans les réactions de couleur.

RÉACTIF EMPLOYÉ.	HUILE VOLATILE de DAPHNIDIUM CUBEBA.	HUILE VOLATILE de PIPER CUBEBA.
Solution de Br. dans $CHCl^3$. (1 pour 20.)	Jaune.	Bleu violet.
La même, la solution a été diluée ensuite avec de l'alcool absolu.............	Solution jaune canari.	Solution bleu violet.
Acide chlorhydrique.................	Jaune.	D'abord incolore, puis violet.
Acide nitrique......................	Depuis le jaune jusqu'au brun sale.	Depuis le jaune jusqu'au violet clair.
H^2SO^4 et $CHCl^3$....................	Riche brun d'ambre.	Brun violet.
Les mêmes avec un excès d'eau.........	Brun rouge sale.	Violet clair.

1. *Huile volatile.* — Trente et une onces (près de 1 kilogramme) de la drogue, réduite en poudre fine, furent soumises à un courant de vapeur d'eau. L'huile volatile séparée, qui surnageait à la surface de l'eau dans le récipient, fut enlevée en partie, à l'aide d'un séparateur; l'eau fut ensuite agitée avec de l'éther de pétrole, afin de recouvrer les dernières traces d'huile. On obtint ainsi 1 pour 100 d'huile volatile. Elle est d'une couleur jaune pâle, et possède une odeur caractéristique agréable, qui rappelle à la fois celle de l'essence de citron et celle de la verveine.

Au-dessous de la température de 15°5 centigrades, elle est solide. Elle fond à 17°; à cette température, sa densité est 0.911 par rapport à l'eau.

Elle est soluble dans l'alcool et le chloroforme en toutes proportions, insoluble dans le sulfure de carbone.

2. *Huile fixe.* — Afin d'obtenir de ce corps une portion suffisante pour les expériences, une grande quantité de fruits a été épuisée par filtration avec l'éther de pétrole; on en retira ainsi 30 pour 100 environ d'huile, mais il y avait beaucoup de résine en dissolution. (On a remarqué dans des expériences ultérieures, que lorsque les fruits étaient épuisés par macération seulement, les corps gras séparés étaient beaucoup moins chargés de résine que quand on procédait par filtration. La première portion de liqueur filtrée, qui est presque saturée d'huile, entraîne avec elle beaucoup de résine, qui peut ensuite être précipitée par la dilution avec la menstrue).

En traitant la masse demi-solide, restée après l'évaporation de l'éther, par l'alcool froid, on obtient un résidu blanc insoluble, équivalant à 15 pour 100 de l'huile fixe. Il se dissolvait facilement dans l'alcool chaud, dont il se séparait, par le refroidissement, en groupes d'écailles cristallines radiées. Après plusieurs cristallisations, un grand nombre des fractions successives avaient un point de fusion de 43°5 centigrades.

Ces caractères physiques firent présumer que ce corps était de l'acide laurique, supposition que confirma, par la suite, la détermination de son pouvoir saturant dans le titrage avec la solution alcoolique de potasse.

Après la séparation de cet acide et l'évaporation consécutive de l'alcool, l'huile devint de nouveau pâteuse et élimina une nouvelle masse de cristaux; mais ceux-ci ne purent être isolés par l'alcool, à cause de leur solubilité dans un mélange d'alcool et d'huile. Les huiles mélangées ayant été traitées par H^2SO^4, il y eut combustion avec dégagement de SO^2. Avec l'éther et une solution de carbonate de soude, il se forma une émulsion; CS^2 donna une solution nuageuse; C^6H^6, une solution claire que n'altérait pas une addition de térébenthine. Le mélange était parfaitement soluble dans l'éther acétique, et donna une solution légèrement trouble avec l'alcool amylique.

La présence de résines mêlées aux acides gras rendit assez laborieuse la séparation de ces derniers et leur purification subséquente.

Après plusieurs essais, la méthode suivante fut admise, comme donnant des résultats satisfaisants. Les corps gras, après avoir été agités avec de l'eau acidulée, furent saponifiés avec $NaOH$ en léger excès; le savon ainsi produit fut précipité deux fois de sa solution par le traitement avec une solution saturée de $NaCl$. Le savon partiellement purifié, fut rassemblé, séché, dissous dans l'alcool bouillant et versé dans une solution froide d'éther et d'alcool (cinq parties d'éther pour une d'alcool). On laissa reposer, puis le savon fut recueilli, lavé avec de l'éther-alcool et décomposé avec HCl; les acides gras libres furent dissous dans l'alcool et précipités, par fractions successives, à l'état de sels de magnésium, à l'aide d'une solution d'acétate de magnésie.

Il a été constaté que, grâce au volume relativement considérable de la solution éther-alcoolique, qui était nécessaire pour enlever toute la résine, un peu d'acide gras avait aussi été entraîné par la solution. Les liqueurs éther-alcooliques filtrées furent, pour cette raison, concentrées, traitées par $AgNO^3$ en poudre, et le précipité formé fut filtré et évaporé.

Il se sépara un acide gras liquide, que l'on convertit en sel de magnésium; il est représenté comme dernière fraction dans la liste ci-dessous.

Les fractions respectives de sel magnésien furent décomposées, et les points de fusion de trois acides gras furent déterminés comme suit :

	Point de fusion.
Fractions A............	43 à 45° centigrades = acide taurique.
Fractions B............	28 à 30° centigrades = acide caprique.
Fractions C............	25° centigrades = acides caprique et oléique.
Fractions D............	Se congèle à 3° centigrades = acide oléique.

Sous chaque chef plusieurs fractions successives ont été examinées.

La dernière de la série, chauffée avec Pb O, formait un savon qui se dissolvait complètement dans l'éther, la térébenthine et le pétrole. Les autres fractions ne furent pas obtenues en quantité suffisante pour permettre de déterminer leur pouvoir de saturation par le titrage, mais leurs caractères physiques suffisent pour les identifier avec les acides susmentionnés.

L'acide taurique, comme on l'a déjà dit, a été obtenu en assez grande quantité en le séparant de la solution alcoolique des corps gras mélangés.

L'eau acidulée, avec laquelle l'huile avait été agitée, avant la saponification, donna de légers précipités avec des réactifs alcaloïdaux.

B. — *Extraction par l'éther.*

La poudre, épuisée avec de l'éther de pétrole, fut séchée, et ensuite extraite par macération avec de l'éther. On obtint environ 11.5 pour 100 d'un extrait consistant en une masse d'un rouge brun foncé, d'une saveur aromatique très amère et d'une légère odeur.

Moins d'un décigramme donna lieu à des vomissements abondants et à la diarrhée, chez deux individus, dans deux circonstances distinctes.

Cet extrait est complètement soluble dans l'alcool absolu. Traité par l'eau à froid, il se dissout très peu; mais la solution possède une réaction acide énergique et une saveur amère.

Une portion de l'extrait, traitée par la soude caustique et bouillie avec de la liqueur de Fehling, donna une faible réduction. Chauffée au préalable avec une solution étendue de H^2SO^4, elle dégage une odeur aromatique; la liqueur prend une couleur plus foncée si on l'additionne d'un excès d'alcali, et donne une faible réduction avec la liqueur Fehling.

Une autre portion fut traitée par des quantités successives de H^2SO^4 étendu. La solution couleur de paille ainsi obtenue fut agitée avec $CHCl^3$, qui enleva une trace de résine. La solution acide fut alors essayée avec des réactifs alcaloïdaux, avec lesquels elle donna des précipités abondants. Le restant de cette solution fut traité par un excès de $BaCO^3$, puis filtré et additionné de $Pb\,2C^2H^3O^2$; le précipité fut recueilli, et la liqueur filtrée fut décomposée par H^2S, filtrée de nouveau et chauffée jusqu'à ce que tout le gaz fût chassé; elle donnait encore des réactions alcaloïdales marquées; celle avec l'iode et l'iodure de potassium était très délicate.

Ayant acquis ces indices de la présence d'un alcaloïde, on chercha à l'isoler en grande quantité. 500 grammes de fruit en poudre furent filtrés avec de l'éther de pétrole, et le produit de la filtration fut agité avec des portions successives d'eau acidulée. Le marc débarrassé d'huile fut épuisé par filtration avec l'éther, et la liqueur, filtrée et concentrée, fut de même traitée par l'eau acidulée. — Comme on avait auparavant éprouvé de grandes difficultés dans le traitement du résidu visqueux de l'éther par le dissolvant, on pensa qu'il serait préférable cette fois de l'agiter ainsi avant que tout l'éther ne soit évaporé. — La solution acide se sépara presque incolore, et elle fut, ensemble avec celle provenant de l'huile, traitée par un excès d'ammoniaque et agitée avec $CHCl^3$. Le résidu fut, après évaporation, dissous dans l'eau acidulée avec $HC^2H^3O^2$; $Pb\,2C^2H^3O^2$ fut ajouté, en léger excès, à la solution, et l'abondant précipité de plomb fut recueilli et lavé.

Le filtratum fut décomposé par H^2S, chauffé, additionné d'un léger excès de $AmHO$, et agité avec $CHCl^3$; la solution fut lavée à l'eau jusqu'à la disparition de la dernière trace de matière colorante, puis abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche.

Le résidu consista en un corps semblable à du vernis, qui ne présentait pas de signes de cristallisation, même après dissolution dans l'éther, où il était peu soluble, et évaporation lente du liquide.

Il est peu soluble dans l'eau, qui acquiert une légère réaction alcaline et une saveur très amère. Neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle donne rapidement des cristaux par l'évaporation; ceux-ci ont la forme d'aiguilles ramifiées et arborescentes. L'acétate également cristallise facilement en aiguilles de forme semblable. En solution acide, ce corps donna des cristaux nets et bien formés, avec les chlorures de platine et d'or.

Par les réactifs alcaloïdaux suivants, les résultats en regard furent obtenus avec le chlorhydrate:

Solution d'iode et d'iodure de potassium	Précipité brun rougeâtre.
Solution de KI	Précipité blanc.
Solution de phospho-molybdate d'ammoniaque	Précipité blanc (permanent).
Solution alcaline d'iodure de potassium et de mercure	Précipité blanc jaunâtre
Bichlorure de mercure	Précipité blanc.

Le traitement pour les réactions colorées, autant que la quantité de matériel à notre disposition le permettait, a fourni les résultats suivants :

Avec H^2SO^4 fort	Une solution jaunâtre
— HNO^3	Une solution incolore.
— HCl	— —
— $H^2SO^4 + K^2Cr^2O^7$	Pas de réaction de couleur sensible.
— H^2SO^4 + sucre	— —
— Fe^2Cl^6	— —

Le précipité formé par la solution d'acétate de plomb fut examiné ensuite. Il fut décomposé par H^2S, filtré, et affranchi des gaz par la chaleur; puis la solution fut traitée par l'ammoniaque; elle donna un précipité blanc abondant, formé de petits cristaux plats.

Ce précipité, recueilli et séché sur l'acide sulfurique, forma une poudre blanc grisâtre n'ayant ni odeur ni saveur, presque insoluble dans l'eau, mais extrêmement soluble dans les solutions faiblement acides, sur lesquelles elle exerce un léger pouvoir neutralisant, et où elle donne facilement, par l'évaporation, des cristaux bien formés. Dans ces cristaux, il est facile, après un lavage à l'éther, de déceler les acides respectifs, à l'aide de réactifs convenables. Le chlorhydrate, en particulier, cristallise, avec une grande facilité, en prismes bien formés, qui décomposent le rayon de la lumière polarisée. Mais avec les réactifs alcaloïdaux il ne donne pas de précipité; nous n'avons pas réussi non plus à obtenir des cristaux avec les bichlorures d'or et de platine. L'acide picrique donne des cristaux bien nets.

Une portion de ce corps, fondue avec du sodium métallique, prouva abondamment l'existence de l'azote, par les essais avec le bleu de Prusse et avec le sulfocyanate ferrique.

Il donne des résultats négatifs avec tous les réactifs de couleurs usités.

En exécutant les essais ci-dessus, nous constations, avec regret, que notre provision des deux essences était épuisée.

Elles existent dans le fruit en si petite quantité (moins de 0.1 pour 100), et sont si difficiles à obtenir à l'état de pureté, à cause du grand excès de corps résineux qui y est mêlé, qu'il nous a été impossible d'en retirer assez du matériel pour pouvoir procéder à leur analyse ultime.

Après la séparation de la partie alcaloïdale, notre attention se fixa sur l'extrait résineux. Mais celui-ci n'a fourni que des résultats d'un intérêt secondaire. Il était visiblement formé d'un mélange de résines dures et tendres, les unes acides, les autres légèrement sucrées. Ces dernières furent isolées en partie à l'aide de différents dissolvants. Aucune d'elles ne donna de signes de cristallisation, lorsqu'on la neutralisa séparément avec la potasse alcoolique; saponifiées et décomposées par un acide, elles se précipitent à l'état de masse résineuse; les résines acides molles forment une émulsion persistante avec l'eau.

Résines solubles dans l'éther, 11,5 pour 100.
- *Soluble* dans C^6H^6 = 4,91 pour 100.
- Soluble dans AmHO.
- Un extrait mou, très amer et acide, occasionne du malaise et de la purgation, lorsqu'il est pris en petite quantité.
- CS^2 le scinde en deux parties.
- (Soluble dans CS^2.)
- *Insoluble* dans C^6H^6.
- Consistance pilulaire molle; couleur brun rouge foncé, insoluble dans AmHO = 6,59.

Les corps ci-dessus se carbonisent par l'acide nitrique et l'acide sulfurique, beaucoup plus facilement que les deux résines retirées ultérieurement de l'extrait alcoolique; traités ainsi, ils forment des gouttes huileuses, tandis que les résidus alcooliques, en se carbonisant, laissent une charpente en forme de réseau de matière brûlée.

C. — *Extrait alcoolique.*

Après le traitement par l'éther et l'évaporation de ce dissolvant, le marc fut épuisé par l'alcool, qui donna, après l'évaporation, 3.5 pour 100 de résidu. Celui-ci consistait en un extrait résineux d'un brun-rouge et d'un goût amer. La solution aqueuse acidulée donna seulement une faible trace de réaction alcaloïdale, quand elle était affranchie de résine, car presque tout l'alcaloïde avait été enlevé par la résine acide dans l'extrait éthéré; rendue alcaline, elle réduisit abondamment la solution de Fehling. D'abord, l'eau n'enlève que peu de ce corps réducteur; mais, par le repos, la solution devient jaune de xérès et très amère; la quantité réduite n'est probablement pas augmentée par l'ébullition prolongée avec un acide. Ce corps réducteur n'est séparé de ses solutions acides ni par l'éther de pétrole, ni par le chloroforme. En solution alcaline, des traces en sont enlevées par le chloroforme; mais le volume relatif des liquides et la proportion de l'acide ou de l'alcali en présence semblent influer beaucoup sur la solubilité, qui est à peu près égale dans les deux cas.

La solution aqueuse simple de l'extrait alcoolique, traitée par le chloroforme, céda cependant une partie de résine molle et amère, qui donna une réduction copieuse avec la liqueur de Fehling. C'est là probablement la source des réactions alcaloïdes glucosiques obtenues.

Après la séparation de ce corps par le traitement avec l'eau, on trouva que le chloroforme avait scindé l'extrait alcoolique en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble dans cette menstrue. La première était acide, l'autre neutre. Toutes les deux avaient une consistance pilulaire, une couleur rouge-brune et une saveur amère. Elles étaient solubles dans l'ammoniaque.

D. — *Extrait aqueux.*

Le résidu épuisé par l'alcool fut séché et macéré avec un volume connu d'eau, ce qui donna 5.8 pour 100 d'extrait.

Une autre portion de l'extrait aqueux fut traitée par l'alcool absolu, et le précipité qui en résulta fut séché et pesé; on le trouva équivalent à 1.6 pour 100. Ce précipité était soluble dans l'eau.

La solution alcoolique ne donna pas de précipité par l'ébullition. On n'y trouva de sucre sous aucune forme. L'amidon existait dans le fruit en très petite quantité.

Des résultats qui précèdent, nous concluons que l'on peut considérer comme déterminés d'une manière préliminaire les éléments suivants de la constitution du fruit :

Extrait d'éther de pétrole, 42,2 pour 100.	Comprenant huile volatile........................	1,25 pour 100.
	Corps gras non volatils consistant principalement en acide laurique, caprique et oléique....................	23,95 pour 100.
Extrait éthéré, 11,5 pour 100.	Comprenant les résines séparables par les dissolvants	
	Deux corps alcaloïdaux : l'un précipitable par l'acétate de plomb, l'autre non.	
	Trace de résine glucoside.	

Extrait alcoolique, 3,5 pour 100.	Comprenant de légères traces d'alcaloïde. Une résine glucoside. Deux résines neutres.
Extrait aqueux, 5,8 pour 100.	Consistant principalement en matière extractive et un peu de mucilage, ne contenant ni alcaloïde, ni matière glucoside. Exempt de sucre.

L'humidité a été évaluée à 5.34 pour 100. Après incinération du fruit, il resta 5.998 pour 100 de cendre.

Après un vote de remerciements aux auteurs du mémoire, plusieurs membres prennent la parole sur ce sujet.

M. Naylor demande si les auteurs peuvent indiquer un essai spécifique permettant de distinguer le faux cubèbe du véritable, dans un mélange des deux, tel qu'on le rencontre dans le commerce.

Il a souvent essayé la décoction par l'iode, mais ce procédé ne lui paraît pas satisfaisant. Il pense que l'on peut les reconnaître par la distillation; mais s'il existait un essai spécifique facilement applicable, il serait bien aise de le connaître.

M. Mac Ewan dit que le fait de la présence d'un alcaloïde dans la nouvelle substance chimique, tandis que le vrai cubèbe n'en contient point, pourrait constituer un bon essai.

M. Jones fait remarquer que l'attention a été aussi attirée sur les caractères microscopiques de la plante.

M. Symes dit qu'il lui a été agréable d'entendre dire à M. Amney que ces cubèbes étaient importés dans la pensée qu'ils étaient véritables. Des drogues sont souvent envoyées de l'étranger à la place d'autres semblables, non avec l'intention de tromper, mais à cause d'une certaine ressemblance, qui a fait supposer qu'elles possédaient des propriétés analogues médicinales. Il rappelle un cas où une grande quantité de *paopereiro* a été expédiée, parce qu'on avait cru que c'était de l'écorce de quinquina très riche en quinine. Lorsqu'une drogue importée avait quelque ressemblance avec une autre, on prononçait aussitôt le mot de falsification, parfois injustement, et l'on risquait ainsi de décourager l'importation de toute substance nouvelle.

M. Moss demande si M. Naylor croit que le mélange de cubèbe avec ce daphnidium se rencontre dans le commerce. Lui n'en a jamais vu, bien qu'il ait observé des mélanges de cubèbe ordinaire avec des *Piper crassipes*, que l'on peut distinguer à leur pétiole aplati et à l'odeur de pin qu'ils exhalent lorsqu'on les écrase. Ceux-ci peuvent être élagués, si l'on connaît bien leur aspect général.

M. Alcock dit que le docteur Shillitoe avait appelé l'attention sur le danger de ce mélange, et il présume que M. Naylor doit posséder le moyen de reconnaître le mélange quand il est à l'état de poudre. Il désirerait savoir si les auteurs ont noté le poids spécifique de l'essence.

M. Graves dit qu'il a récemment observé ce fait qu'une certaine quantité de pétioles de cubèbe avait été importée; mais personne n'ayant eu besoin de cubèbe pour broyer, les pétioles furent retirés. Il voudrait bien savoir s'il y a quelque raison qui justifie cette introduction, et, s'il n'en existe pas, à quoi servent ces pétioles?

M. Holmes dit qu'il y a actuellement un troisième faux cubèbe sur le marché, qui est amené en grande quantité, et qui diffère des deux autres en ce qu'il est plus volumineux et a un pétiole deux fois plus long que celui du cubèbe ordinaire. Quant à reconnaître si le cubèbe en poudre est mélangé de daphnidium, cela est impossible par tout autre moyen que celui indiqué par M. Mac-Ewan. L'orateur a cherché à le différencier chimiquement, mais le daphnidium ne lui donna que des épreuves négatives.

M. Elrorne pense que le fruit de daphnidium ressemble si peu au cubèbe qu'il est impossible de falsifier la poudre de ce dernier avec cette substance, et cela pour cette simple raison que le fruit est d'une nature huileuse telle qu'il changerait complètement

le caractère de toute poudre à laquelle il serait mélangé. L'adultérant ordinaire est le fruit du *Piper crassipes*. Cette plante est si différente du cubèbe qu'un examen attentif suffirait pour l'en distinguer.

Le président dit que le point touché par M. Naylor est très important, car une essence mélangée est réellement apportée sur le marché. Il est maintenant beaucoup plus difficile qu'autrefois d'introduire des articles falsifiés. Plusieurs de ces objets ont été expédiés chez nous de l'étranger, pour voir si l'on trouverait pour eux un débouché dans ce pays, mais pas nécessairement comme un moyen de falsification. L'orateur ne saurait dire ce que ces articles sont devenus.

M. Umney répond aux diverses questions qui ont été soulevées. Il accorde complètement à M. Moss qu'on peut sans difficulté enlever du vrai cubèbe le *Piper crassipes*. Pour cela, il est nécessaire de broyer le fruit. Dans ses tournées pour inspecter les médicaments, il tire toujours une pièce de monnaie de sa poche, place les cubèbes sous la pièce et les écrase avec son talon. Le *Piper crassipes* exhale alors une odeur de camphre qui le fait reconnaître. Quant à cette drogue, celui qui ne l'a pas attentivement examinée la prendra pour du cubèbe vrai. Il n'est pas sûr que cette drogue soit introduite par ignorance, car elle apparaît toujours dans les moments où le cubèbe est très cher. Il a vu les cubèbes à 25 shillings (31 fr. 50) et il les a vus à 20 livres (500 francs), et c'était généralement quand leur prix était très élevé que la drogue fausse apparaissait.

Pour ce qui est des pétioles dont parle M. Graves, une grande quantité en a dernièrement été mise en vente. A côté de ces pétioles étaient les cubèbes dont ils ont été détachés. La plupart de ceux qui connaissent la manière dont sont traités les médicaments à Londres savent que ces pétioles sont tout simplement introduits dans l'alambic pour en extraire de l'huile essentielle.

Chimiquement, il y a peu de différence entre l'huile essentielle des pétioles de cubèbe et celle que fournit le fruit; cette différence est moindre que celle qui existe entre l'essence de girofle et l'essence des pétioles de girofle. L'huile essentielle des pétioles de girofle est produite sur une vaste échelle en Angleterre et sur le continent. L'auteur n'a jamais connu de mélange de cubèbe avec du daphnidium.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Octobre 1886.

I. — Produits chimiques.

— 176360. — 25 mai 1886, Compagnie dite : *La Consolidated Refrigerating C^e*, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé et appareil pour distiller l'ammoniaque.

— 176390. — 27 mai 1886, Labois, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédés et appareils de fabrication de soufre de pyrites.

— 176487. — 1^er juin 1886, Bobrownicki, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des scories phosphoreuses.

— 176503. — 1^er juin 1886, Walton, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfureux et autres composés du soufre, et dans les appareils y employés.

— 176550. — 8 juin 1886, Mairie fils, représenté par le sieur Puissant, à la Madeleine-lez-Lille (Nord). — Insecticide dit : *Poudre antipapinienne*.

— 176559. — 4 juin 1886, Powell, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Appareil à évaporer les liquides dans le vide.

— 176584. — 5 juin 1886, Kellner, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé et appareil pour le lavage, la condensation et l'absorption des gaz, ou pour la fabrication des produits chimiques.

— 176607. — 7 juin 1886, Macteur, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des hydrates de strontiane et de baryte. (Brevet anglais).

— 176675. — 9 juin 1886, l'Administration des mines de Bouxviller et le docteur Petri, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé nouveau de fabrication de ferricyanure de potassium, ferricyanure de sodium et ferricyanure d'ammonium par l'électrolyse.

— 176701. — 10 juin 1886, Société anonyme, Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'indol dérivé des combinaisons des hydrazines aromatiques avec les acétones et les aldéhydes.

— 176752. — 16 juin 1886, Société Gissler et Bember, cours Lieutaud, 37, à Marseille. — Produit appelé soufre factice *Gissler et Bember*.

— 176775. — 16 juin 1886, Ruel, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les appareils de séchage.

— 176796. — 16 juin 1886, de Nencki et von Heyden, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de préparation de l'éther salicylique des phénols et naphtols dit : *Salole*.

— 176871. — 19 juin 1886, Kolbe, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication des acides carbonaphtyliques (acides oxynaphtoïques).

— 176874. — 19 juin 1886, Rohart (François Ferdinand) et Rohart (dame), rue Perronnet, 44, à Neuilly-sur-Seine. — Utilisation des chaux dites *épuisées*, provenant des chlorures décolorants.

— 176886. — 19 juin 1886, Société *La Pneumatique*, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Appareil de concentration pour les acides.

— 176917 et 176918. — 23 juin 1886, Savigny, représenté par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, à Lyon. — Perfectionnement dans la fabrication du sulfure de carbone.

II. — Matières colorantes, encres.

— 176622. — 11 juin 1886, Société Ewer et Pick, représentée par Paul Sée, rue d'Amiens, 15, Lille. — Procédé nouveau pour fabriquer des matières colorantes azoconjuguées.

— 176847. — 18 juin 1886, Société dite : *Farbenfabriken vom Friedrich Bayer et C^e^*, représentée par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Fabrication des sulfacides colorants vert-bleus du groupe de la pseudo-rosaniline.

III. — Poudres et matières explosibles.

— 176352. — 25 mai 1886, Johnson, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des explosifs.

— 176674. — 9 juin 1886, Société Bordier frères, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de fermeture applicable à tous récipients pour renfermer la poudre, etc.

— 176729. — 12 juin 1886, Heath et Frost, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des cartouches employées dans les mines et leur mode d'application.

IV. — CORPS GRAS, BOUGIES, SAVONS, PARFUMERIE.

— 176433. — 4 juin 1886, Vandevelde, route du Cateau, à Cambrai. — Etreindelle en crin à âme métallique.

— 176621. — 11 juin 1886, Asquier, avenue d'Arenc, 123, à Marseille. — Presse à huile à coulisses destinée à supprimer l'emploi des scourtins.

— 176801. — 16 juin 1886, Lumpp, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareils à concréter les oléines et autres corps gras, en couches minces et d'une manière continue, sur une surface réfrigérante fixe.

V. — ESSENCES, RÉSINES, CIRES, CAOUTCHOUC.

— 176470. — 31 mai 1886, Ragois, représenté par Mathieu, boulevard Voltaire, 71, Paris. — Composition perfectionnée d'encaustique colorant applicable à l'ébénisterie et autres usages.

— 176524. — 2 juin 1886, Wallebrecht et Busse, représentés par M. Matray et C^e, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouveau procédé de fabrication d'élatérite artificiel et son emploi comme matière première, pour les travaux d'asphalte comprimé ou pitonné.

— 176593. — 5 juin 1886, Warren, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication d'un lubrifiant perfectionné.

— 176600. — 8 juin 1886, Boucher, rue de Metz, 30, Amiens. — Mélangeur-filtreur automatique V. B., pour la fabrication des vernis à l'alcool et des liqueurs.

— 176740. — 12 juin 1886, Prinzhorn, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de résine dure.

VI. — SUCRES.

— 176371. — 26 mai 1886, Dehne, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouveau système de garniture étanche pour les filtres-presses.

— 176562. — 4 juin 1886, Lobbé, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de nettoyage des bacs d'emplis de deuxième et troisième jet, par la vapeur.

— 176574. — 9 juin 1886, Paubon et Bureau, rue d'Amiens, 17, Lille. — Procédé d'épurement méthodique et absolu des écumes de sucrerie par lavages et décapitations successifs.

— 176576. — 9 juin 1886, Loze, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé pour extraire le jus des betteraves.

VII. — BOISSONS.

— 176389. — 27 mai 1886, Dubail, boulevard Richard-Lenoir, 58 *bis*, Paris. — Nouveaux systèmes de ficelage pour boissons gazeuses, cidre, bière, limonade, vins, etc.

— 176395. — 31 mai 1886, Société Vivès frères, représentée par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, à Lyon. — Appareil compresseur d'air au moyen de l'eau en pression.

— 176457. — 1^er juin 1886, Gramont fils, représenté par le sieur Rabis, rue Neuve-Saint-Aubin, 1, à Toulouse. — Nouvelle bonde de sûreté destinée aux futailles pour préserver les liquides contre la fraude qui peut se faire en route.

— 176472. — 31 mai 1886, Lelièvre, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau bouchon, *Système Lelièvre*, pour rendre irremplissables les bouteilles à liqueur et autres.

— 176531. — 2 juin 1886, Olivier et Permaneder, représentés par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Innovation à des appareils filtres pour bière et vin.

— 176549. — 8 juin 1886, Dabasse, rue de la Colombette, 68, Toulouse. — Appareil automatique d'embouteillage des boissons gazeuses.

— 176759. — 15 juin 1886, Morchouse et Rozell, représentés par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Bouchage perfectionné.

— 176767. — 15 juin 1886, Aubinat fils, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Agrafe métallique perfectionnée pour le ficelage instantané des bouteilles et flacons contenant des liquides mousseux et autres.

— 176878. — 19 juin 1886, Stockheim, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'appareil dit : *Isolateur*, destiné à empêcher la bière de mousser pendant le remplissage des futailles.

— 176908. — 21 juin 1886, Thompson, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système perfectionné de bouchons.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

· 176431. — 12 juin 1886, Bocquet, à Epernay (Marne). — Perfectionnement d'une machine pour tirer les vins en bouteilles.

— 176578. — 5 juin 1886, Rastier, représenté par Émile Bert, rue de Rivoli, 57, Paris. — Procédé permettant d'extraire, des marcs de raisin ou des lies de vin, la matière colorante qu'ils contiennent, et emploi de cette matière naturelle dans la vinification.

— 176615. — 7 juin 1886, Nciloz et Merckling, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de machine à capsuler les bouteilles.

IX. — Substances organiques alimentaires et autres et leur conservation.

— 176597. — 7 juin 1886, Borde et Duprat, rue des Glacières, 2, Bordeaux. — Système de conservation en vase clos des produits alimentaires.

— 176614. — 7 juin 1886, Müller, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé pour la conservation des comestibles et autres matières alimentaires.

— 176763. — 18 juin 1886, Vincent et Ferrand, à Saint-Barnabé, banlieue de Marseille. — Produit alimentaire consistant en du pain d'une fabrication toute spéciale et rendu à l'état de granule pour potage et toute préparation culinaire.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Octobre.

— 176230. — 19 mai 1886, Gutensohn, représenté par Matray et C^e^, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Modification dans les procédés propres à couvrir d'étain, de plomb ou de terne la surface du fer et autres métaux.

— 176230. — 19 mai 1886, Lesieur, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de revêtement de sûreté pour bidons en verre ou matière céramique, flacons, bouteilles et récipients analogues susceptibles d'être brisés par le choc.

— 176269. — 18 mai 1886, Fluhr, représenté par Good, rue de Lyon, 28, Paris. — Machine frigorifique.

— 176158. — 15 mai 1886, Nation, représenté par Elsner et Nanhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouveaux procédés de l'application de l'électricité pour le traitement de la fibre végétale dans la production de demi-pâte.

— 176295. — 22 mai 1886, Rode, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication d'acier ou de fonte de fer.

— 176249. — 2 février 1886, Galamand, avenue de Villiers, 76, Paris. — Pile électrique à gaz, dite : *Pile Aboilard Galamand.*

— 176274. — 21 mai 1886, Société Geneste, Herscher et Ce, représentée par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Dispositions propres à la désinfection des locaux et des objets au moyen de la vapeur surchauffée suivant la méthode du docteur *Rédard.*

— 176324. — 26 mai 1886, Revol, cours Jovin-Rouchard, 1, à Saint-Étienne. — Machine électrique médicale.

— 176404. — 28 mai 1886, Van Ruymbeke, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris. — Transformation des eaux bouillies provenant des rognures des abattoirs, des pêcheries, etc., en engrais et autres produits utiles.

— 176406. — 28 mai 1886, Smithson, représenté par Matray, Schmittbull et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouveau procédé de teinture et nouvel appareil employé à cet effet. (Brevet anglais.)

— 176409. — 28 mai 1886, Giering, représenté par Dittmar, rue du Faubourg-Saint-Denis, 39, Paris. — Nouveau décatissoir servant au décatissage continu à l'eau et à sec, selon le genre des tissus différents.

— 176412. — 28 mai 1886, Doty, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Procédé perfectionné en vue de rendre imperméables le papier et certains tissus.

— 176425. — 28 mai 1886, Ehrich, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication d'un tissu composé de fibres de roseaux (Rohrstoff) avec interposition de fibres végétales (Faserstoff) ou de fils métalliques, et destiné à des usages industriels de tous genres.

— 176405. — 28 mai 1886, Longeville-Honnart, représenté par le sieur Pauwells, rue des Coutures, 96, Puteaux (Seine). — Produit de désincrustation des chaudières à vapeur, dit : *L'anti-explosible de J. Longeville-Honnart.*

— 176387. — 27 mai 1886, Chamberland, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Application du gaz ammoniac liquéfié à la production d'une force motrice, à la production du froid et au gonflement des ballons.

— 176407. — 28 mai 1886, Goy et Gorré, rue de Paris, à Pantin (Seine). — Application à la fabrication des allume-feux, sans odeur ni fumée, de la paraffine brute, verte, en écailles, provenant de la distillation des pétroles et servant de base à la fabrication de la paraffine blanche.

— 176461. — 2 juin 1886, Jullien, avenue du Teil, à Montélimar (Drôme). — Fabrication d'un engrais liquide antiphylloxérique dit : *Eaux de vidange polysulfurées, sulfocarbonatées antiphylloxériques.*

— 176497. — 1er juin 1886, Cummings, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la production du ciment obtenu par l'utilisation des sous-produits de la fabrication de l'acide sulfurique.

— 176506. — 1er juin 1886, Castner, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du sodium et du potassium.

— 176635. — 8 juin 1886, Toppan, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans les composés pour le blanchiment.

— 176644. — 8 juin 1886, Mathey, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Méthode pour colorer le ciment.

176645 et 176646. — Le même. — Perfectionnements à la fabrication du ciment.

176649. — 8 juin 1886, Poole, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Composition perfectionnée pour la fabrication de la pierre artificielle, du ciment, etc.

— 176560. — 4 juin 1886, Oxland (les sieurs), représentés par Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des minerais et matières contenant du soufre, en vue de l'extraction des métaux et autres constituants.

— 176603. — 7 juin 1886, Couchoud, avenue de Clichy, 11, Paris. — Nouveaux procédés d'extraction de leurs divers minerais et de séparation des oxydes de manganèse, de nickel et de cobalt.

— 176613. — 7 juin 1886, Allagnou, représenté par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvelle matière inflammable et combustible.

— 176625. — 8 juin 1886, Vessier, rue Boursault, 72, Paris. — Lessivage et blanchiment de tous les végétaux servant à la fabrication des pâtes de papier.

— 176640. — 8 juin 1886, Fries, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau procédé de tannage.

— 176684. — 16 juin 1886, Chevalet, rue de la Paix, 61, à Troyes. — Procédé de fabrication du phospho-guano neutre.

— 176697. — 10 juin 1886, Chabert, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris. — Procédé de destruction du phylloxéra par l'électricité, dit : *Procédé électro-chimique.*

— 176756. — 15 juin 1886, Sylvestre, rue de Rivoli, 44 (hôtel de la Toison-d'Or), Paris. — Utilisation nouvelle de la drèche.

— 176728. — 12 juin 1886, Stone, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication, l'affinage et la manipulation du fer, de l'acier et d'autres métaux.

— 176678. — 14 mai 1886, Garnier, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés pour le traitement des minerais de chrome dits : *Oxydes de chrome ou fers chromés*, et obtention de produits nouveaux en résultant.

— 176722. — 15 juin 1886, Jullien, boulevard Gambetta, à Hyères (Var). — Procédé de peintures émaillées à froid.

— 176771. — 15 juin 1886, Société Zuber Rieder et Cᵉ, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Dispositions d'appareils et procédés pour blanchir les pâtes de chiffons et toutes autres fibres en usage dans la papeterie, par un emploi méthodique et économique du liquide décolorant, et, d'une façon générale, pour imprégner une masse homogène et perméable d'une dissolution, à un degré déterminé, d'un liquide quelconque.

— 176814. — 23 juin 1886, Saignette, à Bergerac. — Nouveau système de teinture de soie végétale en toutes nuances.

— 176884. — 19 juin 1886, Lohmann (les sieurs) et Wernaer, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de teindre en bleu spécialement la laine.

— 176928. — 22 juin 1886, Andersen, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris. — Savon destiné à nettoyer les étoffes ou vêtements et à leur rendre leur couleur primitive.

— 176868. — 19 juin 1886, Verrier, rue de Jussieu, 21, Paris. — Procédé d'imitations de marbres, granits, etc., dit : *Procédé Verrier.*

— 176822. — 17 juin 1886, Dorn, représenté par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouveau procédé électrochimique pour corroder les métaux.

— 176823. — 17 juin 1886, De Chelmicki, représenté par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé pour produire sur des surfaces métalliques des dessins et ornements métalliques de toutes espèces.

— 176939. — 22 juin 1886, Wesster, représenté par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvel alliage métallique.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie **HACHETTE et Ce, Éditeurs, 79, boulevard Saint-Germain.**

Traité de chimie générale.— Contenant les principales applications de la chimie aux sciences biologiques et aux arts industriels, par Paul SCHUTZENBERGER, professeur de chimie au Collège de France. — Le tome cinquième de cet important traité vient de paraître. Dans ce volume sont traitées les matières suivantes : 1° étude particulière des composés du carbone, série grasse, ou composés à noyaux arborescents; 2° la série aromatique ou composés à noyaux benziniques. — Ce volume est un des plus importants de tout l'ouvrage qui formera environ sept volumes. Le traité complet coûtera environ de 75 à 80 francs.

Contemplations scientifiques, par Camille FLAMMARION. — Un volume in-12 de 416 pages, prix : 3 fr. 50.

Agenda du chimiste, année 1887. — Ce petit volume édité par la maison Hachette, acquiert chaque année plus d'importance. Fondé en 1877 par des élèves de M. Wurtz, Charles Girard, Pabst et Salet, il fut mis sous le patronage de M. Wurtz. Outre les article de fonds qui se répètent chaque année avec les additions nécessaires, il publie, comme l'Annuaire du Bureau des longitudes, des articles scientifiques. Nous distinguons cette année, parmi ces derniers : La notice sur la production artificielle des pierres précieuses, par M. Friedel. Le calcul de l'analyse des eaux minérales, par M. E. Willm, et la méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, par M. Edouard Weigaertner. Le mémoire original de M. Konigsberg sur le même sujet et lui ressemblant beaucoup, quoique plus complet, paru dans le journal russe *Technik*, se trouve dans le numéro de janvier 1887 du *Moniteur scientifique*. L'Agenda du chimiste adopté, aujourd'hui par les chimistes, forme un petit volume cartonné du prix de 2 fr. 50. Librairie Hachette.

L'Année électrique, 3e année, par DELAHAYE. — Exposé annuel des travaux scientifiques, des inventions et des principales applications de l'électricité à l'industrie et aux arts. — Un volume in-18 de 380 pages, prix : 3 fr. 50. Chez Baudry et Ce, libraires-éditeurs, 15, rue des Saint-Pères, Paris.

Causeries sur le transformisme, par HENRI GADEAU DE KERVILLE. — Un volume in-18 de 476 pages. Chez C. Reinwald, libraire-éditeur, 15, rue des Saints-Pères.

L'auteur, qui a fait une étude approfondie de ces questions si controversées, les expose dans ce volume avec une entière bonne foi.

« Ce petit ouvrage s'adresse, dit-il, dans sa préface, au public éclairé. C'est un volume essentiellement de vulgarisation, dans lequel je ne traite que les questions principales, et dont j'ai à dessein réduit le plus possible les proportions. Il a été rédigé sans aucun parti pris; on n'y trouvera, je l'espère, que la recherche ardente et sincère de la vérité. »

« Pour vulgariser le transformisme, attaqué avec violence et adopté avec enthousiasme, tour à tour, par des personnes généralement étrangères à l'étude des sciences biologiques, qui ne peuvent par cela même en raisonner d'une façon sérieuse, j'ai fait en 1885 et 1886, à une jeune et vaillante société, une série de six causeries dans lesquelles j'ai développé les points principaux de cette doctrine scientifique, encore si peu connue aujourd'hui. »

Ce sont ces causeries, revues et augmentées que l'auteur publie aujourd'hui et que l'on lira avec plaisir. Car combien de gens ne savent pas un mot de ces questions et aimeront à s'en faire au moins une idée et pouvoir eux-mêmes se former une opinion ! Nous prévoyons un grand succès à cette publication de M. Gadeau de Kerville.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I^{er}. — I^{re} PARTIE

Livraison 544 AVRIL Année 1887

RECHERCHES SUR LE TITANE

Par **OTTO VON DER PFORDTEN**

Travail exécuté au laboratoire de chimie de l'Académie des sciences de Munich.

Première partie : *Justus Liebig's Annalen der Chemie,* p. 257 à 299 du tome 234, année 1886.
Deuxième partie : Même Recueil, p. 201 à 235 du t. 237, même année.

PREMIÈRE PARTIE.

L'histoire du titane présente plus d'une circonstance intéressante. En 1791, le pasteur anglais Mac Gregor reconnut que le sable ferrugineux de Ménaccan renfermait un élément nouveau; il donna à cet élément le nom de ménachin. En 1794, alors qu'on ne connaissait pas encore le nouvel élément à l'état libre, Martin Henri Klaproth trouva dans le rutile un oxyde du ménachin de Gregor; il dénomma cet oxyde acide titanique. C'est également à cet investigateur que l'on doit la découverte du zirconium et du cérium, appartenant au même groupe, et celle de l'urane. Quelques travaux publiés ensuite par divers chimistes n'avancèrent pas beaucoup la connaissance du titane et de ses combinaisons. Henri Rose (1) est le premier chimiste qui ait embrassé l'ensemble de ce vaste sujet; c'est en 1821 et au cours des années suivantes qu'il publia ses recherches, pour l'accomplissement desquelles il eut à vaincre des difficultés considérables. On ne peut pas s'occuper d'une partie quelconque du chapitre « titane », sans avoir à tenir compte de ce travail fondamental. Parmi les travaux postérieurs, un des plus mémorables consiste dans la découverte du titane métallique, par Wöhler.

Wöhler a reconnu (2) que les cubes de couleur de bronze qu'on trouve dans les hauts-fourneaux et que l'on prenait jusqu'alors pour du titane métallique étaient une combinaison d'azote, de cyanogène et de titane; il a montré la manière de préparer l'élément à l'état libre, en faisant réagir la vapeur de sodium sur le fluorure double de titane et de potassium. Ce métal n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté absolue.

Les savants qui depuis lors se sont livrés à des recherches sur ce terrain n'ont pas eu

(1) *Gilbert's Annalen,* t. 73, p. 67 et 129 ; *Poggendorf's Annalen,* t. 3, p. 163 ; t. 8, p. 177 ; t. 12, p. 479 ; t. 15, p. 145 ; t. 16, p. 57 ; t. 24, p. 141 ; t. 62, p. 527 ; t. 9, p. 576.
(2) Voir *Justus Liebig's Annalen der Chemie,* t. 73, p. 34.

la main aussi heureuse (1), bien que du reste ils aient découvert un certain nombre de faits intéressants : témoin les mémoires d'Ebelmen, de Friedel et Guérin, et d'autres chimistes. Il est surprenant que personne ne se soit occupé sérieusement de déterminer le poids atomique du titane, quoique les travaux publiés sur ce sujet par Rose, Pierre et Demoly aient conduit aux résultats les plus différents, le nombre trouvé oscillant entre 48 et 56. Le célèbre mémoire de Mendeleeff (2), éclairant d'un nouveau jour la question des poids atomiques, attira à nouveau l'attention sur ce point. Ce chimiste montra que le titane, en vertu de la place qu'il occupe dans le système périodique des éléments, ne possède vraisemblablement point le poids atomique 50, généralement adopté jusqu'à présent, mais qu'on doit préférer le nombre 48, que Rose avait trouvé dans quelques expériences, car alors la différence entre le poids atomique du titane et le poids atomique, 51, du vanadium, qui vient après le titane, présente une grandeur qui correspond aux analogies atomiques. Il y avait donc lieu de contrôler expérimentalement ce nombre 48, admis comme exact, par Mendeleef, et de faire de nouvelles expériences pour déterminer le poids atomique du titane.

C'est ce qui m'a décidé, en 1883, à entreprendre l'étude du titane et de ses combinaisons; je vais maintenant donner les résultats des recherches commencées à cette époque. Pendant que je m'occupais de travaux préliminaires indispensables, parut la première communication de T.-E. Thorpe (3). Ce chimiste annonçait qu'il avait commencé des déterminations du poids atomique du titane et qu'il se proposait de les continuer. Tandis qu'il les exécutait avec le chlorure et le bromure, j'avais jeté mon dévolu principalement sur les sulfures et j'avais publié une note préliminaire sur ce sujet (4).

Thorpe a publié son grand mémoire (5), l'année dernière, avec tous les détails de ses déterminations. De celles-ci il résulte qu'il a trouvé, en moyenne, 48,0, pour le poids atomique du titane. C'est ce nombre qui a servi de base aux calculs des analyses que je communiquerai plus loin.

Il est intéressant de voir, d'après les indications de Thorpe, que ce chimiste et moi, nous proposant tous deux la détermination du poids atomique du titane, nous avons passé par la même série d'idées, dans la recherche d'un moyen qui offrît les garanties nécessaires pour l'exactitude des résultats. Lui aussi a essayé de réduire l'acide titanique par l'hydrogène (second mémoire). Lui aussi a pensé à s'adresser aux sulfures (voir chapitre II). Seulement Thorpe n'a pas persévéré; il a abandonné ces combinaisons, sans être parvenu à y trouver des corps bien distincts, et, après avoir commencé par chercher comme moi une nouvelle méthode de détermination, il est revenu aux méthodes précédemment employées, qui consistent à analyser les combinaisons des halogènes.

Pour moi, au contraire, après avoir reconnu que la réduction de l'acide titanique ne donnait pas de bons résultats, j'ai essayé d'arriver à un procédé pratique, par une étude approfondie des sulfures; j'avais bon espoir, car mes expériences m'avaient fait connaître les deux combinaisons nouvelles Ti^2S^3 et TiS. Mais, pour faire servir les sulfures à des analyses exactes, il fallait, avant tout, n'employer pour sulfurer le titane que de l'hydrogène sulfuré pur et exempt d'oxygène. C'est ainsi que vinrent s'ajouter à mes recherches principales de longues et difficiles expériences sur un nouvel agent d'absorption pour l'oxygène et sur la purification de courants gazeux en général (chapitre I), expériences auxquelles se rattacha, en outre, un travail spécial sur la désarsenication

(1) Voir l'article nécrologique sur Wöhler dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 15, p. 3255, avec une lettre à Liebig, ou la traduction de cet article dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, livr. 500, août 1883, p. 707 à 793.

(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. supplémentaire 8, p. 203; *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, juillet 1879.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 16, p. 3014.

(4) *Ibid.*, t. 17, p. 727.

(5) *Journal of the Chemical Society*, 1885, p. 108.

de l'hydrogène sulfuré (1). Ce n'est qu'après avoir terminé ces travaux préliminaires que j'ai repris mes recherches sur le titane. Ces recherches, interrompues à nouveau pour d'autres travaux, m'ont conduit à des résultats que je publie aujourd'hui en attendant. J'ai renoncé provisoirement à employer, pour la détermination du poids atomique du titane, la méthode que j'avais eue en vue tout d'abord, et qui consistait à ramener le disulfure à l'état de monosulfure, car les recherches de Thorpe ont enlevé à cette question le vif intérêt qu'elle présentait auparavant ; on rencontrerait, du reste, de grandes difficultés expérimentales, si l'on voulait opérer avec exactitude d'après cette méthode.

Je me suis donc attaché à l'étude des degrés de combinaison inférieurs du titane. D'autre part, j'ai effectué des essais de réduction sur le perchlorure de titane et sur l'acide titanique; je rendrai compte, dans un second mémoire, des résultats obtenus par ce moyen. Quant au présent mémoire, il a pour objet *les sulfures* de titane. Cette partie de mon travail représente en effet une étude complète par elle-même.

Pour ce qui concerne le rôle des sulfures considérés dans l'ensemble des degrés de combinaison du titane, j'y reviendrai dans ma seconde communication.

CHAPITRE I.

COURANTS GAZEUX, MÉTHODES ET ANALYSE.

Dans les recherches expérimentales que je vais reproduire, il m'a fallu, tout le temps, employer des courants gazeux. Comme l'exactitude de mes résultats dépend de la pureté de ces gaz, je commencerai par faire connaître les moyens de purification que j'ai employés; j'éviterai ainsi les répétitions.

Il s'agit ici d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène, d'acide cabonique et d'azote. Le premier de ces gaz est le seul qui exige une purification complète; quant aux trois autres, il n'y a guère qu'à en séparer l'oxygène.

Je ne donnerai donc de détails que sur la purification de l'hydrogène sulfuré. Pour ce qui concerne la manière de débarrasser les trois autres, des impuretés qu'ils peuvent contenir, et pour la manière de les préparer avec des substances pures, on n'a qu'à consulter les traités de chimie; on y trouvera un nombre suffisant de procédés.

J'ai recommandé, il y a quelque temps, le chlorure de chrome comme un *nouvel absorbant* par l'oxygène (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 228, p. 112). Je n'ai plus que peu de chose à ajouter aux indications contenues dans ce mémoire. Depuis cette époque, l'acétate de chrome rouge, que j'emploie pour préparer la solution bleue, absorbante, de chlorure de chrome, a été livré au commerce par la fabrique Schutchardt, de Görlitz. Elle expédie ce corps à l'état humide. Il se dissout dans les acides sans laisser de flocons de zinc et en donnant une solution parfaitement claire.

J'ai indiqué dans mon mémoire la forme la plus simple de l'appareil laveur, en évitant à dessein les appareils compliqués; on peut évidemment la perfectionner, en donnant au tube adducteur une forme telle qu'il y ait contact plus intime du gaz avec le liquide, une forme telle enfin que le flacon laveur serve comme il doit servir.

J'ai, depuis ma communication, contrôlé de diverses manières l'efficacité du nouvel absorbant. D'abord, les résultats obtenus dans mes synthèses des sulfures de titane prouvent bien qu'on peut avec confiance se servir de ce corps. D'autre part, M. G. Alibegoff (2) a pu, grâce à lui, préparer des sulfures de titane presque exempts d'oxygène; il est vrai que les nombres obtenus pour le monosulfure ne concordent pas avec ceux que donnerait un produit pur; mais cela tient à autre chose que de l'oxygène contenu dans l'hydrogène sulfuré.

Enfin, tout récemment, Paul Jannasch et Victor Meyer (3), dans un nouveau procédé d'analyse élémentaire, ont employé le chlorure de chrome pour absorber l'oxygène.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 2897.
(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 233, p. 133.
(3) *Ibid.*, p. 377.

Peut-être, avec le temps, trouvera-t-on des usages plus variés encore de cet agent d'absorption qui agit à froid et d'une façon extrêmement énergique.

Préparation de l'hydrogène sulfuré pur.

Ce gaz, comme je l'ai déjà fait remarquer, est celui qu'il m'a été le plus difficile de préparer pur, et c'est pour le purifier que j'ai été conduit à chercher un nouveau corps capable d'absorber l'oxygène. Tout ce qui a été écrit antérieurement sur la préparation de l'hydrogène sulfuré pur revient à recommander l'emploi de *matières* aussi *pures* que possible, et l'on a proposé un grand nombre de moyens de purifier ces matières, mais on n'a indiqué aucun procédé pour purifier l'hydrogène sulfuré déjà dégagé.

Stass (1), dans ses célèbres recherches sur les déterminations de poids atomiques, emploie, pour des synthèses de sulfure d'argent, de l'hydrogène sulfuré qui est, dit-il, « pur » et sec, mais il ne dit pas comment il le prépare. Dans ses expériences, du reste, les résultats ne pouvaient pas être influencés par l'oxygène que contenait l'hydrogène sulfuré et qu'il ne pouvait éviter, car l'hydrogène sulfuré en excès aurait transformé en sulfure toute trace d'oxyde ; il ne peut donc pas se former d'oxyde. Il en est tout autrement dans les synthèses de sulfures au moyen d'oxydes que l'hydrogène sulfuré ne transforme pas en sulfures. De ce nombre sont le titane et beaucoup d'éléments. Ici, tout l'oxygène mélangé à l'hydrogène sulfuré est retenu par l'élément, et, comme d'autre part le sulfure formé échange facilement son soufre contre de l'oxygène, on obtient, en faisant passer longtemps le courant d'hydrogène sulfuré contenant de l'oxygène, une quantité assez considérable d'oxyde qui forme une impureté dans le sulfure.

Pour opérer la synthèse de ces sulfures, il est donc indispensable de débarrasser l'hydrogène sulfuré de son oxygène au moyen du chlorure de chrome.

En fait d'autres impuretés possibles, on pourrait rencontrer l'hydrogène, l'hydrogène arsénié, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau.

On évite les deux premiers gaz en produisant l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure de calcium ou du sulfure de baryum. Si l'on se sert du sulfure de calcium, on le décompose à la manière ordinaire, en faisant tomber l'acide sulfurique dessus, goutte à goutte ; si l'on opère par le sulfure de baryum, on le prend sous forme de la préparation de Kunheim, recommandée par R. Otto (2), et l'on traite ce produit dans l'appareil de Kipp par l'acide chlorhydrique concentré, car le charbon qui l'enveloppe le protège contre une réaction trop violente. On fait bien aussi d'augmenter la pression dans l'appareil en disposant hermétiquement un tube d'ascension sur la boule supérieure de l'appareil (3). Pour éviter que le charbon de la préparation ne donne naissance à des hydrocarbures qui se mélangeraient à l'hydrogène sulfuré, on peut placer sur le trajet du gaz un tube en U contenant de la paraffine coupée en morceaux, laquelle absorbe ces hydrocarbures.

Divers et Shimidzu (4) recommandent l'hydrosulfure de magnésium comme matière propre à fournir de l'hydrogène sulfuré. Le gaz qui s'en dégage ne contient ni acide chlorhydrique, ni acide carbonique, mais il n'est pas exempt d'oxygène. Il faudrait donc, pour le but que nous nous proposons, le faire passer dans des flacons laveurs au sel de chrome, ce qui lui ferait absorber de la vapeur acide, en sorte que l'on perdrait le premier bénéfice de ce changement. On élimine la vapeur d'acide chlorhydrique au moyen d'une solution concentrée de carbonate de sodium. On peut remplacer par le carbonate de sodium le chlorure de calcium employé pour opérer une dessiccation superficielle. Si la petite quantité d'acide carbonique qui se dégage alors était gênante, on pourrait laver

(1) *Proportions chimiques*, édition allemande (1867), p. 178.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 16, p. 2953.
(3) Voir Alibegoff, *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 233, p. 133.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 18, Comptes rendus de mémoires, p. 19.

avec une solution de sulfure de potassium ou faire passer l'hydrogène sulfuré sur du sulfure alcalin solide.

Un hydrogène sulfuré ainsi purifié ne peut plus contenir que de l'azote provenant de l'air atmosphérique ; on ne connaît pas d'agent absorbant pour ce gaz : on peut du reste le négliger, vu ses propriétés indifférentes.

Il me reste à parler, d'une façon spéciale, de la *dessiccation complète de l'hydrogène sulfuré*. On ne connaît que deux agents dont on puisse se servir pour faire disparaître d'un gaz les dernières traces d'hydrogène sulfuré : ce sont l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique (1).

Au sujet du premier de ces deux agents, on peut lire dans tous les traités de chimie qu'en présence de l'hydrogène sulfuré il produit un dépôt de soufre, tandis que l'acide sulfurique étendu ne donne lieu à aucune décomposition.

Thorpe (2), d'autre part, et c'est la seule assertion contradictoire qui ait été émise, assure qu'il a desséché de l'hydrogène sulfuré au moyen d'acide sulfurique. Or la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'acide concentré est déterminée incontestablement par l'affinité de cet acide pour l'eau qui se forme aux dépens de l'oxygène apporté par le gaz à purifier, tandis qu'il se dépose du soufre. On peut donc admettre *à priori* que les deux réactions, décomposition de l'hydrogène sulfuré et absorption de l'eau, sont connexes jusqu'à un certain degré, c'est-à-dire qu'un acide sulfurique assez étendu pour ne plus décomposer l'hydrogène sulfuré n'aura plus de propriétés déshydratantes très énergiques.

Mes observations ont pleinement confirmé les indications des traités de chimie. L'acide sulfurique le plus pur possible, celui que l'on obtient par cristallisation de l'acide sulfurique pur du commerce, donne lieu à un dépôt de soufre considérable quand on le traite à froid par l'hydrogène sulfuré. Il ne cesse de donner cette réaction, après avoir été refroidi, que quand il est très dilué. Or j'ai trouvé que la décomposition est moins énergique lorsqu'on ne met l'acide en contact avec le gaz que quand le récipient est déjà rempli d'hydrogène sulfuré; on se sert pour cela d'un entonnoir à robinet. La décomposition est donc favorisée par l'accès de l'air et l'on peut trouver un degré de dilution pour lequel l'acide ne soit pas décomposé, si l'on opère de la manière précédente, tandis que dans un vase ouvert il donnerait la réaction. Néanmoins on a grandement le droit de demander si l'acide sulfurique ainsi étendu possède encore la propriété de dessécher les gaz ; en tout cas, j'estime qu'on n'a pas démontré et même qu'il est très douteux que l'acide sulfurique soit efficace pour dessécher l'hydrogène sulfuré.

Il ne reste donc que l'anhydride phosphorique pour enlever l'humidité ; c'est à lui que j'ai toujours eu recours. Ici, également, il y a lieu d'être en garde contre une réaction secondaire possible : si l'on fait passer longtemps de l'hydrogène sulfuré dans un tube contenant de l'anhydride phosphorique, celui-ci commence par se colorer en jaune, car il se forme un dépôt de soufre (3). Si l'on chauffe le tube à 330° environ, température à laquelle l'hydrogène sulfuré ne se décompose pas encore, et si l'on dessèche le courant gazeux auparavant, en le faisant passer à travers un tube froid, rempli d'anhydride phosphorique, la décomposition est plus accentuée. Or l'anhydride commercial contient toujours des quantités considérables de *phosphore libre* ; j'ai donc recherché si le phosphore à la température ordinaire agissait sur l'hydrogène sulfuré.

J'ai mis des morceaux de phosphore humide dans un tube préalablement rempli d'acide carbonique et j'ai fait passer de l'hydrogène sulfuré pendant des heures entières, Partout où il s'était déposé de l'humidité sur le tube, il se produisait un dépôt de soufre jaune. Je pouvais donc supposer que le phosphore, en présence de l'eau et de l'air, donnait lieu à une décomposition d'hydrogène sulfuré, à la température ordinaire, vrai-

(1) Le traducteur n'a pas osé employer l'expression de pentoxyde de phosphore, qui est celle employée par l'auteur ; mais il croit devoir la signaler.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 1885, p. 492.

(3) Il est évident que l'hydrogène sulfuré contient alors la quantité d'hydrogène correspondante.

semblablement par l'intermédiaire de l'ozone formé aux dépens de l'air ; à chaud, sans doute, la vapeur de phosphore et l'hydrogène sulfuré agissent directement l'un sur l'autre. Si mon hypothèse était exacte, il ne pouvait pas y avoir de dépôt de soufre en l'absence de l'humidité et de l'oxygène. L'humidité étant difficile à séparer du phosphore, je n'ai pas essayé cette séparation, mais j'ai effectué une expérience dans laquelle, au moyen du chlorure de chrome, j'ai débarrassé l'hydrogène sulfuré de l'oxygène qui s'y trouvait mélangé, et je n'ai fait passer cet hydrogène sulfuré sur le phosphore qu'après avoir chassé tout l'air du tube au moyen d'un courant d'acide carbonique, arrivant par un tube à deux branches. Il ne s'est pas formé de dépôt de soufre dans le tube rempli de morceaux de phosphore, ce qui confirme mon hypothèse précédente.

Il n'y a donc aucun inconvénient à employer l'anhydride phosphorique (1) pour dessécher l'hydrogène sulfuré, pourvu qu'on ait préalablement enlevé l'oxygène de ce gaz au moyen du chlorure de chrome. Mes expériences, tout en prouvant qu'il ne dépose pas de soufre, fournissent une nouvelle démonstration de l'efficacité de l'anhydride phosphorique en tant qu'agent d'absorption, et montrent que ce corps lui-même est sans action sur l'hydrogène sulfuré. Il serait possible que le courant gazeux entraînât des traces de phosphore ; pour éviter ce danger, on placera en avant un épais tampon de ouate. Il serait du reste intéressant de rechercher si la tension du phosphore à la température ordinaire est assez grande pour causer une erreur, ce à quoi il y aurait lieu de prendre garde quand on emploie l'anhydride comme agent de dessiccation.

En ce qui concerne l'*hydrogène*, déjà, dans mon mémoire sur le nouvel absorbant, j'avais posé cette question : *L'hydrogène contient-il de l'oxygène à l'état de mélange ?*

La réponse négative que j'avais donnée alors a été confirmée par les expériences que j'ai faites sur les sulfures de titane. Le disulfure de titane, si sensible à chaud pour l'oxygène, a été réduit par de l'hydrogène que je n'avais fait passer ni sur du cuivre, ni dans une solution de chlorure de chrome, et aucune trace d'oxydation ne s'est manifestée. L'oxydation est facile à reconnaître ; je l'ai observée dans plusieurs cas où elle avait eu lieu parce que l'appareil ne fermait pas hermétiquement. Je reviendrai sur ce sujet à propos de la réaction de l'acide carbonique sur le sulfure de titane. D'autres réactions plus difficiles, par exemple celle de l'acide titanique (second mémoire) et celle du sulfure de molybdène (2), se produisent également bien avec l'hydrogène sans agents d'absorption.

On peut enfin interpréter, dans ce sens, des expériences que l'on doit à Gunning (3). Ce chimiste employait, comme indicateur pour l'oxygène, le précipité blanc que donne le ferrocyanure de potassium avec les sels ferreux ; il a fait passer 100 litres d'acide carbonique, pendant vingt-quatre heures, dans un verre à réactif; au bout de ce temps, l'acide carbonique bleuissait encore l'indicateur : cette expérience montre donc, comme mes essais, la présence de traces d'oxygène dans des courants gazeux qui ont fonctionné pendant des heures entières. Mais Gunning n'a pas obtenu cette réaction en faisant passer de l'hydrogène dans un autre verre ; il attribue ce résultat négatif à une action réductrice du sulfure de fer formé, explication invraisemblable, car l'hydrogène sulfuré n'empêche pas la réaction (p. 322 de son Mémoire).

On conçoit cependant que la réaction de l'oxygène ne se produise pas, si effectivement il n'y a pas d'oxygène. Ce n'est pas, du reste, pour purifier des courants gazeux que Gunning a fait ses expériences, mais pour obtenir des espaces clos, exempts d'oxygène; on atteindrait peut-être ce but également en se servant de la solution bleue de chlorure

---

(1) Pour pouvoir employer une grande quantité de ce corps, tout en ne lui faisant occuper que peu d'espace horizontalement, je le mélange de perles de verre et je le place dans ce que l'on appelle des tours ; je l'y agite de façon qu'il ne se produise point de tassement et que le contact avec le gaz soit très intime.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 17 p. 731.

(3) *Journal für praktische Chemie für* 1877, p. 313. Par suite d'une erreur dans la table du *Jahresbericht*, je n'avais pas eu connaissance de ce mémoire en commençant mon travail.

de chrome. On peut donc maintenant affirmer avec plus de certitude encore qu'autrefois que l'*hydrogène* préparé au moyen du zinc et de l'acide sulfurique *ne contient pas d'oxygène*. L'oxygène qui se trouve dans les matières qu'on emploie a été absorbé par l'hydrogène à l'état naissant, quand les atomes, encore libres, n'étaient pas réunis en molécules. On n'a donc à considérer que l'une des deux sources d'où aurait pu provenir de l'oxygène, lequel se serait mélangé à l'hydrogène, et cette source, ce serait l'air des appareils lui-même, dans le cas où il n'aurait pas été suffisamment refoulé. Mais l'hydrogène, en vertu de sa grande vitesse de diffusion, entraîne l'air plus facilement que ne le fait aucun gaz; l'hydrogène est donc certainement un des gaz les plus faciles à obtenir exempts d'oxygène.

Ceci est important, car dans les dispositions que l'on prenait jusqu'à présent pour éliminer l'oxygène, on créait de grands espaces nuisibles, qui peut-être compromettaient le résultat plutôt qu'ils ne le favorisaient. Je crois donc qu'il y aurait lieu d'éviter cette disposition, principalement si l'on voulait déterminer à nouveau le poids atomique de l'oxygène; et il est fort à souhaiter que l'on répète les déterminations Erdmann-Marchand, car le rapport entre l'hydrogène et l'oxygène n'est toujours pas fixé définitivement.

Il serait possible que l'opération fût plus facile et l'exactitude plus grande, si, après avoir préparé l'oxygène au moyen de matériaux aussi purs que possible, on mettait tous ses soins uniquement à la dessiccation de ce gaz.

L'*acide carbonique* est encore, et spécialement, un des gaz qu'il nous importe d'obtenir à l'état de pureté, et pour la purification duquel il y a lieu de recommander le nouvel agent d'absorption. Pour le débarrasser d'oxygène, il fallait jusqu'à présent le faire passer sur du cuivre, à la suite duquel se trouvait une couche d'oxyde de cuivre, afin de transformer en acide carbonique l'oxyde de carbone qui aurait pu se former. On évite complètement cette incertitude en employant le chlorure de chrome comme agent d'absorption, car alors il ne peut pas se produire d'oxyde de carbone.

Pour l'*azote*, l'emploi d'un long tube avec spirales de cuivre peut être avantageux si l'on a obtenu beaucoup d'oxygène dans la préparation; mais, si l'on a opéré avec précaution, il suffira, pour enlever complètement l'oxygène, de se servir d'un appareil laveur à chlorure de chrome.

Dans les expériences avec l'acide carbonique et l'azote, j'ai employé alternativement le cuivre et le chlorure de chrome, sans constater aucune différence dans l'effet produit; Cl. Zimmermann (1) avait déjà fait la même observation dans ses recherches sur l'urane.

Inutile de faire observer que, dans toutes les expériences sur les courants gazeux et dans les synthèses opérées au moyen de ces courants, il faut avoir grand soin de faire en sorte que tous les appareils ferment d'une façon absolument hermétique.

Je me suis servi de flacons laveurs (2) qui, à cet égard, fonctionnaient parfaitement; dans ces flacons, système Müncke, le tube adducteur est pourvu d'un renflement qui peut recevoir le liquide, si celui-ci vient à remonter. Les joints sont en petit nombre; il est donc très facile de s'assurer s'ils sont en bon état et ne présentent pas de fuites.

Méthodes et analyse.

Au point de vue de la synthèse, les sulfures se divisent en deux groupes qui se présentent naturellement à l'esprit : les sulfures qui se forment par voie humide et les sulfures qui se forment uniquement par la voie sèche. Les éléments du second groupe sont principalement ceux qui, comme le titane, ont une grande affinité pour l'oxygène, tandis que les métaux lourds sont les principaux représentants du premier groupe. Je ne m'occuperai pas ici de ce groupe de la voie humide; cependant une grande partie de

---

(1) Voir *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 232, p. 294.
(2) On trouve ces flacons chez M. Hildenbrand, fabricant d'appareils de verre, à Erlangen.

ce que je dis lui serait applicable, dans le cas où l'on préparerait les mêmes sulfures par la voie sèche.

Voici les métaux les plus connus du groupe que nous avons à considérer ici :

Les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le glucinium et le magnésium, le bore et l'aluminium, le groupe du silicium, celui du vanadium, enfin le chrome et l'nrane.

Il faut évidemment y ajouter tous les métalloïdes, car il est également impossible de les combiner avec le soufre par voie humide; mais, pour opérer la synthèse de leurs sulfures, il faut avoir recours à des méthodes particulières; et c'est pour cela que je ne les ai pas compris dans cette revue.

A part les sels de vanadium et d'urane, les solutions des sels des éléments précédents, parmi lesquels se trouve aussi le titane, ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré; quant au vanadium et à l'urane, ils donnent des oxysulfures.

Pour la synthèse des sulfures, on dispose des méthodes suivantes :

D'abord, une méthode très générale : celle qui consiste à combiner ces éléments eux-mêmes avec le soufre. Tous ces éléments fournissent ainsi des sulfures; mais, quelque simple que paraisse cette réaction, c'est celle qui a le moins de valeur pratique, car presque toujours les éléments libres sont difficiles à obtenir. En outre, il n'arrive presque jamais que ce procédé fournisse un sulfure pur, sans mélange de soufre ou de métal.

Il reste donc les méthodes suivantes :

1° *Réduire les sulfates secs* au moyen du charbon ou de l'hydrogène. C'est la méthode que l'on emploie pour les alcalis et les terres alcalines. Avec le titane, elle ne fournit pas de sulfure.

2° Chauffer les *oxydes*, soit avec du *soufre*, soit avec un sulfure alcalin et du charbon. Cette méthode sert également pour les alcalis et les terres alcalines, mais elle sert aussi pour le chrome, le cérium et le titane.

Pour le chrome, il paraît que l'on a obtenu de bons résultats. Quant à ce qui concerne le titane, Berthier (1) n'a pas obtenu un corps pur ou unique, mais un mélange de diverses substances, dont une partie n'a été que très insuffisamment déterminée. Pour le cérium enfin, Mosander (2) a obtenu un produit qu'il considère comme étant Ce^2S^3. Son travail est antérieur à la découverte du lanthane et du didyme; on peut donc dire *à priori* que les assertions de Mosander ne peuvent prétendre à l'exactitude; mais elles sont intéressantes, en ce que, d'après elles, il n'est pas invraisemblable qu'il ait eu entre les mains le disulfure de cérium, bien qu'à l'état impur. Du moins, le produit qu'il a préparé est presque jaune d'or ; il a quelque ressemblance avec l'or mussif ; ce sulfure, quand on le dissout dans l'hydrogène, se comporte d'une façon remarquable. Le principal intérêt de ces réactions, pour lesquelles je renvoie au mémoire original, c'est que, si le cérium tétraatomique fournissait, par ce procédé, un sulfure correspondant à celui du titane et de l'étain, ce serait une nouvelle preuve établissant que le cérium appartient bien à ce groupe d'éléments.

3° Chauffer les *oxydes* dans un courant d'*hydrogène sulfuré*. Applicable aux alcalis, aux terres alcalines, au chrome et au vanadium.

L'acide titanique n'est pas altéré, en quoi que ce soit, par l'hydrogène sulfuré ; à une température où ce gaz se décompose, l'hydrogène qui prend naissance ne fait qu'agir par réduction sur l'oxyde.

4° Chauffer les *oxydes* dans un courant de *sulfure de carbone*. C'est la méthode qui a été le plus fréquemment employée jusqu'à présent. On a préparé, d'après elle, des sulfures de terres alcalines, de magnésium, d'aluminium, de bore, de silicium, de titane, de zirconium, de cérium, de thorium, de vanadium, de tantale, de didyme et de chrome.

---

(1) Dans Gmelin-Kraut, t. 2, 2e partie, p. 16.
(2) *Pogg. Ann.*, t. 11, p. 742 (1827).

Elle a été inaugurée par Frémy (1), qui, par ce moyen, a transformé en sulfures toute une série d'oxydes, même de ceux dont on peut facilement obtenir les sulfures par d'autres procédés. Pour le titane, c'est par Henri Rose qu'elle a été employée pour la première fois.

On peut lui opposer de prime abord certaines objections théoriques, que du reste l'expérience ne fait que confirmer. Pour ces éléments qui ont une si grande affinité pour l'oxygène, on n'est *certain à priori* d'obtenir une autre combinaison, celle-ci exempte d'oxygène, que si l'on commence par éliminer complètement l'oxygène. Il en est un peu autrement lorsqu'il est facile de vérifier si la substance qui se produit contient encore de l'oxygène; or cette vérification n'est pas facile pour les sulfures; il faut donc, pour ces combinaisons, trouver dans la méthode elle-même la garantie de la pureté des corps qui se produisent.

Le premier danger à redouter, c'est donc qu'un oxyde ou un oxysulfure ne reste mélangé au sulfure.

Il faut faire observer spécialement que les résultats obtenus pour le bore, le zirconium, le cérium, le thorium, le tantale et le didyme sont tout à fait insuffisants. Ponr le magnésium, on a dit que ce qui se produit dans un courant de sulfure de carbone et d'acide carbonique, c'est un oxysulfure; pour l'urane, le sulfure de carbone pur donne, d'après ce que l'on annonce, un oxysulfure; lorsque le sulfure de carbone est mélangé d'acide carbonique, on n'obtiendrait qu'un oxydule, exempt de soufre. Mais on sait que la réaction elle-même donne naissance à de l'acide carbonique, elle réalise donc des conditions dans lesquelles, pour le magnésium, il y aura de l'oxysulfure mélangé au sulfure, et pour l'urane de l'oxydule mélangé à l'oxysulfure. En outre, Sabatier (2) et Stein (3) n'ont pas obtenu de sulfure d'aluminium pur par la méthode de Frémy; les nombres trouvés par Riche (4) pour le tungstène ne sont pas bons non plus. Le vanadium est le seul élément pour lequel la méthode paraisse conduire à un résultat satisfaisant; c'est du moins ce qui résulte d'un travail de Kay (5).

J'ai essayé quelques sulfures que le D^r Schuchardt de Görlitz avait livrés au commerce et qui, sur le désir formel du client, avaient été préparés d'après cette méthode. Le sulfure de chrome contenait des quantités assez importantes d'oxyde, mais le sulfure d'aluminium ne se composait guère que d'alumine, ce qui prouve combien il faut être circonspect à l'égard des sulfures préparés de cette manière.

La température très élevée nécessaire pour l'opération est une seconde cause de suspicion. Il est fort à craindre que le sulfure supérieur qui se forme en premier lieu ne soit décomposé par la chaleur seule en un sulfure inférieur et en soufre, et qu'alors le sulfure de carbone ne soit pas capable de retransformer ce sulfure inférieur en un sulfure supérieur.

En outre, la décomposition bien connue du sulfure de carbone à haute température peut mélanger du charbon au produit.

Rose (6) a lui-même examiné plus tard la première objection contre la méthode dont il s'était servi pour le titane; il admet que les sulfures qui se produisent alors ne sont pas les sulfures proportionnels aux oxydes employés, mais des sulfures inférieurs, et à ce propos il passe en revue les sulfures qui se décomposent par la chaleur seule. Je montrerai plus loin, dans ce chapitre, qu'effectivement le produit de l'acide titanique et du sulfure de carbone ne correspond pas à l'acide titanique, mais que rien ne prouve que ce soit un produit simple et non un mélange de divers sulfures avec du soufre. Rose lui-même soupçonnait que Ti S était mélangé à son disulfure supposé. Thorpe, au contraire,

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. 38, p. 312.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, tome 22, p. 89.
(3) *Journal für praktische Chemie*, 2^e série, t. 3, p. 44.
(4) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. 50, p. 5.
(5) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 207, p. 51.
(6) *Poggendorf's Annalen*, t. 99, p. 575.

prétend préparer ainsi le sesquisulfure. En vérité, cette méthode, que Frémy a introduite dans la synthèse pour la préparation des sulfures à l'état de pureté et sur laquelle il fondait de grandes espérances, convient mal pour cet usage, et, pour tous les éléments à propos desquels elle a donné des éléments si défectueux, il faudra recourir à la dernière méthode.

5° Réaction de l'*hydrogène sulfuré sur les dérivés halogénés*. C'est par cette réaction qu'Ebelmen a obtenu son disulfure de titane; le produit obtenu par ce chimiste était certainement du disulfure, car les résultats qu'il donne sont confirmés dans ce qu'ils ont d'essentiel par les présentes recherches. Rose, en employant cette même méthode pour le tantale, a moins bien réussi, ce qui tient peut-être à la disposition de l'expérience. Au sujet de l'application aux éléments de la section que nous considérons, on ne trouve que quelques communications relatives à l'urane, au cérium et à d'autres métaux. Je crois cependant que cette même méthode donnera des résultats satisfaisants quand on poussera plus loin l'étude des sulfures.

Il ne peut pas y avoir d'oxygène quand on opère à l'abri de l'air, avec de l'hydrogène sulfuré exempt d'oxygène. Pour cette réaction également une haute température est parfois nécessaire ; seulement nous verrons que, dans un courant d'azote, le sulfure de titane se décompose en un sulfure inférieur et en soufre, mais que dans un courant d'hydrogène sulfuré il ne subit pas cette décomposition ; l'hydrogène sulfuré peut donc éventuellement retransformer en sulfure supérieur un sulfure inférieur déjà formé. Enfin, il n'y a rien à craindre d'une décomposition de l'hydrogène sulfuré, car à supposer même qu'il se formât de l'hydrogène, ce gaz dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré n'exercerait pas d'action réductrice : c'est ce que l'on verra également. Quant au soufre, s'il s'en produit, il se volatilise.

On parviendra peut-être aussi, par cette méthode, à préparer des sulfures de glucinium et de lithium, ainsi que de niobium, éléments dont on ne connaît pas de sulfures jusqu'à présent.

On connaît enfin les méthodes suivantes pour transformer les sulfures supérieurs en sulfures inférieurs.

6° *Décomposition par la chaleur seule*, dans un gaz indifférent. On peut préconiser comme tel l'azote ; quant à l'acide carbonique, on verra qu'il n'est pas indifférent à l'égard des sulfures très sensibles par rapport à l'oxygène.

7° *Réduction par l'hydrogène*. Cette méthode donne les sulfures les moins sulfurés que l'on connaisse ; pour ces éléments du moins, on n'arrivera guère à obtenir des métaux de cette manière.

Cette méthode si facile n'a pas été, elle non plus, appliquée à tous les sufures supérieurs ; il y aurait donc un intérêt particulier à obtenir, par elle, un sulfure correspondant au Ti^2S^3 ou au TiS. Il ne serait pas moins avantageux de faire des expériences semblables avec le bore et l'aluminium.

Je ne connais qu'une seule méthode pour transformer les sulfures inférieurs en sulfures supérieurs.

8° Chauffer avec du soufre dans un tube scellé. Cette méthode n'a été employée que par Kay; il a traité ainsi le sulfure de vanadium.

On voit, par cet exposé d'ensemble, que les sulfures de cette section d'éléments méritaient qu'on les étudiât à nouveau, et en leur accordant plus d'intérêt qu'on ne l'avait fait jusqu'alors, car cette étude pouvait faire découvrir des sulfures inférieurs pour quelques autres de ces éléments, le titane par exemple.

Il fallait, avant tout, commencer par préparer, dans un état de pureté certain, les sulfures proportionnels aux oxydes connus, et principalement doser le soufre des produits que l'on aurait obtenus, Ce n'est qu'en parcourant les mémoires écrits sur ce sujet que l'on peut se rendre compte de l'importance de ces deux points; car, bien qu'il semble tout naturel que le dosage du soufre soit l'opération essentielle dans l'étude des sulfures, ce dosage n'en a pas moins été omis dans un très grand nombre de cas, et cela précisément pour les sulfures des éléments dont nous nous occupons maintenant; rien

n'indiquait donc si ces corps renfermaient ou non des mélanges. A vrai dire, il faut excepter nombre de travaux exécutés avec soin; mais il y a encore beaucoup de recherches à faire.

Pour l'*analyse des sulfures*, on dispose de toute une série de bonnes méthodes. Voici celles que j'ai employées pour les sulfures de titane. Pour ne faire que doser le titane, on n'a qu'à chauffer la substance à l'air ou dans un courant d'air, en ayant soin d'éviter les pertes qui se produiraient par l'effet d'une oxydation trop violente. Pour les sulfures inférieurs, on peut effectuer le dosage du soufre au moyen du carbonate de soude et du salpêtre; quant au disulfure, on peut le traiter à la manière ordinaire, par l'acide nitrique concentré et fumant.

J'ai employé, dans toute une série d'analyses, la méthode indiquée par Kay, dans laquelle on obtient simultanément le dosage du titane et celui du soufre. On fait passer de l'oxygène sur le sulfure et l'on recueille dans de l'eau bromée l'anhydride sulfureux qui prend naissance alors. Quelquefois, un peu d'acide sulfurique se forme et s'arrête dans le tube; mais il n'en finit pas moins par être entraîné. Je dois, à ce propos, faire observer que les sulfures de titane brûlent, dans le courant d'oxygène, avec une excessive violence; si l'on chauffe lentement, on voit tout à coup, lorsque la température s'élève, une sorte d'éclair traverser toute la masse, et l'oxygène est absorbé si vivement que l'eau bromée, qui se trouve dans le récipient placé au bout de l'appareil, monte dans le tube. On remarque alors, dans la masse, des parcelles noires; ces parcelles ne s'oxydent que peu à peu; ce sont peut-être des oxydes inférieurs de titane, qui se sont formés par insuffisance d'oxygène. Le soufre séparé s'oxyde faiblement si l'on règle convenablement le chauffage; le meilleur procédé consiste à opérer dans un fourneau à combustion.

Du reste, les divers produits ont, chacun selon leur composition, leur manière de brûler dans l'oxygène, ce qui est très intéressant. Dans les corps préparés par Schuchardt, aussi bien les corps primitifs que ceux réduits par l'hydrogène (voir plus loin), il restait toujours de très longues parcelles noires qui ne s'oxydaient que difficilement et qui pouvaient être soit de l'oxyde de titane, soit du charbon.

Pour éviter, dans les dosages, les pertes de substance qui auraient pu se produire par décrépitation, je chauffais la matière dans une nacelle de platine, sur laquelle s'adaptait exactement un couvercle de platine également, que l'on pesait avec la nacelle. On est bien vite initié à la pratique de ces dosages, et alors ils s'opèrent parfaitement.

CHAPITRE II.

LES SULFURES DE TITANE.

Le sulfure proportionnel à l'acide titanique était, jusqu'à présent, la seule combinaison connue du titane avec le soufre.

H. Rose (1) et Ebelmen (2) ont employé des méthodes différentes pour préparer ce corps, et ils ont attribué aux produits obtenus par eux des propriétés contradictoires. Je suis parvenu à trouver la cause de ces différences, à préparer le disulfure pur et cristallisé connu, et, en même temps, à préparer deux nouveaux sulfures de titane dont je parlerai dans l'ordre où je les ai obtenus.

Disulfure de titane.

Ce sulfure est le point de départ de la préparation des deux autres; je l'ai préparé selon la méthode employée par Ebelmen. L'hydrogène sulfuré traverse du chlorure de

(1) *Gilbert's Annalen*, t. 73, p. 129; *Poggendorf's Annalen*, t. 15, p. 145, et t. 42, p. 527.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 20, p. 394.

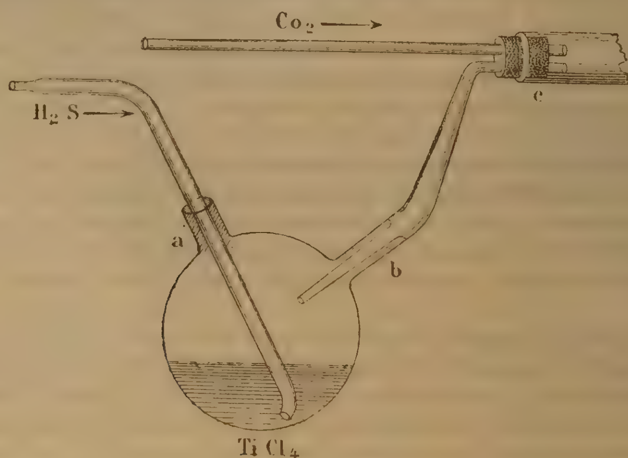
titane et entraîne des parties de ce chlorure chauffé un peu au-dessous de son point d'ébullition ; ces deux corps parviennent ensuite dans un tube incandescent, où ils se transforment en sulfure de titane et en acide chlorhydrique.

Cette préparation doit s'effectuer complètement à l'abri de l'oxygène ; autrement, on obtient un produit impur. Voici la disposition que j'ai adoptée, après un grand nombre d'essais, comme étant la meilleure :

Je commencerai par faire observer que le chlorure de titane (1), à chaud, attaquant le liège et le caoutchouc, il fallait, autant que possible, éviter l'emploi de ces substances.

Pour chasser du tube l'excès d'hydrogène sulfuré après la fin de l'expérience, il faut se servir d'un courant d'acide carbonique (2) ; mais ce gaz ne doit pas traverser le chlorure de titane ; sinon une petite quantité de ce chlorure passerait dans le produit.

Le petit appareil suivant satisfait à ces conditions.



Cét appareil est en verre ; tout souffleur de verre le fera facilement

Avec le dessin et les indications qui l'accompagnent, on se rendra compte facilement de la manière de l'employer. Les pièces en *a*) sont rodées : elles doivent fermer hermétiquement (3) ; c'est la seule partie de l'appareil à laquelle il faille prendre garde ; *b*) est soudé par fusion. Le tube ascendant et le tube destiné à amener l'acide carbonique aboutissent ensemble, en *c*), dans le tube difficilement fusible sur lequel on doit faire agir la chaleur. Le bouchon *c*) est en liège et ferme bien ; le caoutchouc serait trop facilement attaqué. Le tube de verre, un peu incliné vers l'autre bout, est placé sur un de ces grilles à combustion qui servent aux analyses élémentaires ; le bout en question est recourbé, mais conserve sa largeur ; il plonge dans de la lessive de soude concentrée.

On opère de la manière suivante :

Quand l'appareil est monté et qu'on s'est assuré qu'il ferme bien, on fait passer les deux courants gazeux, pendant quelques heures, dans les appareils laveurs, et on leur fait remplir toutes les parties de l'appareil. Dans cette disposition, le plus fort des deux courants gazeux n'entrave pas du tout le plus faible, car ils peuvent tous les deux sortir librement par le bout du tube et entrer dans la lessive de soude. On démonte l'appareil à acide carbonique, on ne laisse plus passer que l'hydrogène sulfuré et on verse aussi

(1) Dans le second mémoire, je donnerai plus de détails sur la préparation, la purification et les propriétés du chlorure de titane.

(2) Pour des expériences tout à fait délicates, on prend de l'hydrogène sulfuré, préparé au moyen de sulfure de baryum, et on remplace l'acide carbonique par l'azote. Pour préparer du sulfure de titane comme produit ordinaire, l'hydrogène sulfuré préparé au moyen du sulfure de fer et contenant de l'hydrogène et l'acide carbonique est suffisant, pourvu que l'on observe les précautions que je vais indiquer.

(3) On peut au besoin se servir d'un bouchon de liège qui ferme bien.

rapidement que possible le chlorure de titane dans l'appareil de verre, par la tubulure a), ouverte momentanément. On la referme aussitôt. Les parties rodées à l'émeri doivent constituer immédiatement une fermeture hermétique; s'il n'en était pas ainsi, on le reconnaîtrait facilement à la fumée légère que produit le chlorure de titane arrivant au contact de l'air. L'hydrogène sulfuré continuant à passer, il se produit même à froid une réaction sur laquelle je reviendrai plus tard. Il se sépare un corps noir-brun, et la partie supérieure de l'appareil de verre, non humectée par le chlorure, se recouvre également d'un enduit noir-brun; quelquefois, l'enduit est jaune, transparent et en couches très minces. De même, le tube de combustion se recouvre, à froid, d'un enduit noir-brun; dès que ce phénomène a commencé, on chauffe le tube et l'appareil de verre. Le meilleur moyen de chauffage est le bain d'huile; on laisse la température monter jusqu'à près de 130°.

Plus le tube est chaud et plus il y arrive de chlorure de titane par l'effet du chauffage au bain d'huile, plus est considérable l'enduit noir dont je viens de parler. Mais lorsque la grille à analyse a atteint une certaine température élevée, on observe une transformation soudaine du produit de la réaction; celui-ci devient jaune; il se détache du tube chaud, en cristallisant, et parfois on remarque dans le tube un scintillement dû à la formation de cristaux très fins produits par les gaz qui y pénètrent. Dès lors, on chauffe aussi fort que le verre le permet et on laisse, autant que possible, cette réaction continuer jusqu'à ce que le chlorure de titane soit consommé (1); plus la température est élevée, meilleur est le rendement. La formation du sulfure n'est pas rapide, parce qu'il n'arrive que relativement peu de chlorure à la fois dans le tube. Il ne faut pas du reste, chercher à l'accélérer en chauffant le bain d'huile au-dessus de la température d'ébullition du chlorure de titane; car, alors, le chlorure de titane distille dans le tube de combustion chaud, ce qui le fait facilement éclater.

On peut, au contraire, laisser aller assez fortement le courant d'hydrogène sulfuré. Si l'appareil ferme bien, la lessive de soude placée au bout absorbe complètement les gaz, car elle se combine avec le chlore et l'hydrogène sulfuré, tandis qu'elle transforme le chlorure de titane en oxyde et en acide chlorhydrique. Il est évident qu'il se dégagera un peu de gaz, si le courant va trop fort.

Pour terminer la préparation, on éteint les flammes et on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène sulfuré, ce qui est important, parce que les sulfures à chaud décomposent l'acide carbonique; je parlerai de cette réaction plus tard. Enfin on supprime la communication avec l'appareil à hydrogène sulfuré; pour cela, il est bon d'avoir un robinet entre les appareils laveurs et la tubulure a), afin que le chlorure de titane qui n'aurait pas encore été employé ne remonte pas dans l'appareil laveur. En outre, on fait passer le courant d'acide carbonique dans le tube, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de fumées de chlorure de titane entraîné. L'expérience est alors terminée; on brise en plusieurs morceaux le tube contenant le produit en agrégats cristallins, et l'on enlève mécaniquement le sulfure de titane. Souvent il forme des masses compactes tubulaires; il se détache plus facilement quand on traite par l'eau froide; après avoir décanté, on dessèche le sulfure. Le rendement, et cela pour la raison que j'ai indiquée plus haut, n'est pas considérable; il n'est pas en raison des soins que l'on a pris et du temps que l'on a passé. Quand, pour n'importe quelle cause, il y avait de l'oxygène dans l'hydrogène sulfuré, ce qui se produisait avant que je ne traitasse cet hydrogène sulfuré par l'agent qui absorbe l'oxygène, le tube adducteur s'obstruait régulièrement dans le chlorure de titane, par suite de formation d'acide titanique, et il y avait, dans le tube à combustion, des taches blanches d'oxyde. Ces deux faits ne se produisent pas quand on se sert du chlorure de chrome; ces expériences confirment donc à nouveau l'efficacité de ce nouvel agent absorbant.

Le produit obtenu, le *disulfure de titane pur*, TiS^2, est une magnifique substance jaune

(1) Voir plus loin le moyen d'empêcher que, pendant le refroidissement, le chlorure et l'hydrogène sulfuré ne donnent naissance à un autre produit que TiS^2.

d'un éclat métallique; ses cristaux rappellent ceux de la pyrite. Quelques parties restées amorphes paraissent noires, mais elles deviennent jaunes par le frottement; du reste, quand on raye cette substance, le trait que l'on obtient est jaune; cette matière laisse un enduit sur la peau, comme fait l'or mussif. La plus grande partie de la masse se compose de « feuillets » incontestablement cristallisés et de grands agrégats, d'un éclat absolument métallique, mais sans faces développées, qui permettent une observation cristallographique.

Ce corps est absolument stable à l'air, à la température ordinaire; quand on le calcine, il s'oxyde en prenant feu. Quand on le mêle avec du salpêtre et du carbonate de soude, il suffit de le chauffer modérément pour assister à un magnifique phénomène de vive incandescence avec jaillissement d'étincelles.

L'hydrogène sulfuré n'extrait pas de soufre libre de ce corps.

L'eau ne le dissout pas, même à l'ébullition; l'eau décantée ne donne pas de réaction d'hydrogène sulfuré. On peut donc dessécher le sulfure, même quand il est humide.

Il n'exhale pas, même si peu que ce soit, l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique étendu et l'ammoniaque ne le dissolvent ni à froid ni à chaud.

La lessive alcaline bouillante le dissout en séparant du titanate acide; pour que la décomposition soit complète, il faut avoir soin d'agiter la lessive; il faut, en outre, la renouveler plusieurs fois; il finit par rester un résidu d'un blanc pur. L'acide nitrique concentré et froid, l'acide nitrique étendu et chaud, ainsi que l'eau régale, oxydent ce sulfure en produisant un dépôt de soufre.

L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout et sépare également du soufre.

L'acide fluorhydrique le dissout au bain-marie.

Les analyses exécutées d'après les méthodes dont j'ai déjà parlé ont donné, en moyenne :

	Calculé.	Trouvé.
Ti........................	42,86	42,63
S........................	57,14	56,94

On peut estimer que ces résultats redressent les anciennes données contradictoires sur la composition de ce corps. Ils confirment les assertions d'Ebelmen, à part quelques exceptions que l'on constate par comparaison. En soumettant les nombres trouvés par lui à un nouveau calcul, dans lequel entre le nouveau poids atomique du titane, on reconnaît que cette analyse n'est pas parfaite; il a trouvé trop de titane et trop peu de soufre.

Les analyses *complètes* des sulfures données par moi ne sont pas non plus *tout à fait* exactes; elles n'ont pas été exécutées avec des matières très pures et elles n'ont guère d'autre objet que de démontrer la composition des sulfures. Par contre, les essais de réduction en Ti^2S^3 et TiS ont été exécutés avec le produit le plus pur et ont donné des nombres très précis, ainsi qu'on le verra; ces essais sont à peu près exempts de causes d'erreur, et les nombres montrent que les sulfures ont été obtenus à l'état de pureté absolue; il n'y aurait que ces transformations, exécutées en grand, qui pussent conduire à des déterminations de poids atomique.

Quant à la *réaction de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de titane*, elle est loin de se produire tout simplement d'après l'équation :

$$TiCl^4 + 2\,H^2S = TiS^2 + 4\,HCl,$$

que l'on admettait d'après Ebelmen. Cette réaction n'a lieu qu'à une température déterminée, très élevée, et elle est précédée par deux autres phases.

A froid déjà, il se produit une réaction, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Si on laisse cette réaction durer quelque temps et si on l'interrompt ensuite, on voit, après plusieurs jours de repos, se déposer un corps noir, tandis que le chlorure de titane qui reste à la partie supérieure devient clair et transparent, mais conserve une couleur rose. Après avoir décanté l'excès de chlorure et traité par l'éther, on peut essayer cette

substance. Elle se dissout dans l'alcool en laissant du soufre facile à reconnaître; le liquide donne les réactions de la solution de dichlorure de titane (je les décrirai dans le second mémoire); elle donne surtout la réaction par le sulfocyanure et l'éther, ainsi que d'autres.

Le produit est donc ce chlorure inférieur de titane, et l'*acide sulfhydrique réduit à froid le tétrachlorure de titane*, conformément à l'équation suivante :

$$TiCl^4 + H^2S = TiCl^2 + S + 2\,HCl.$$

Ce fait est intéressant et inattendu, car on a peu étudié les propriétés réductives si énergiques que l'hydrogène sulfuré exerce sur les combinaisons métalliques; on ne les observe, du reste, que quand on empêche la précipitation, c'est-à-dire la formation de sulfures. On sait qu'il existe une série de solutions salines qui sont réduites par l'hydrogène sulfuré quand on les mélange d'acide chlorhydrique concentré et qu'on les empêche ainsi de donner des sulfures (1). Mais on ne savait pas encore, ce me semble, qu'un chlorure libre, comme le chlorure de titane, pût être réduit directement en déposant du soufre.

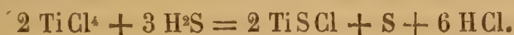
Cette réaction n'est pas suivie immédiatement par une formation de bisulfure; un produit intermédiaire prend naissance à une température moyenne. Lorsqu'on chauffe, il se forme une plus grande quantité d'un corps solide qu'on peut essayer après avoir éliminé l'excès de chlorure de titane (2).

Ce produit de réaction, formé à la température d'ébullition du chlorure de titane, ne laisse pas de soufre, mais une masse d'un noir-brun, quand on le traite par l'alcool; la liqueur filtrée contient naturellement le $TiCl^2$ qui s'est formé à froid.

Cette masse se dissout partiellement dans l'eau; la solution contient de l'hydrogène sulfuré et de l'acide chlorhydrique; chauffé à sec, ce produit donne du chlorure de titane, de l'hydrogène sulfuré et du soufre. La solution aqueuse ne donne plus la réaction par l'éther et le sulfocyanure, déjà mentionnée; ce produit n'appartient donc pas au degré de combinaison TiX^2; d'autre part, l'alcali produit dans la solution un précipité noir-bleu qui s'oxyde à l'air.

Ce corps n'est donc pas un sulfure pur, car il n'y a *pas un seul* sulfure qui s'oxyde dans l'eau, mais il peut contenir un sulfure à l'état de mélange. Ce n'est pas non plus un chlorure, car les chlorures sont solubles dans l'alcool. C'est donc vraisemblablement une combinaison chlorée et sulfurée du titane, un sulfochlorure; celui-ci est vraisemblablement du degré de combinaison TiX^3, car il donne des réactions d'une combinaison inférieure, mais point celles du degré TiX^2.

Friedel et Guérin ont obtenu un oxychlorure du même degré, $TiOCl$; il forme des feuilles brunes qui paraissent rouges par transmission. La combinaison précédente pourrait être analogue à ce corps, si elle avait la formule $TiSCl$ et si elle se produisait d'après l'équation suivante :



$$2\,TiCl^4 + 3\,H^2S = 2\,TiSCl + S + 6\,HCl.$$

Si l'on compare cette réaction avec les réactions précédentes, on voit qu'à la tempé-

(1) Voir M. Martin, *Journal für praktische Chemie*, t. 67, p. 371. Ce chimiste a constaté qu'il en est ainsi pour les sels d'antimoine, de bismuth, de mercure et de cuivre. Il me faut donc modifier ce que j'ai avancé dans les *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 2898, et reconnaître que cette réduction de sels d'oxyde de cuivre a déjà été observée. Pour mettre ce résultat hors de doute, j'ai chassé, au moyen d'un courant d'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré par lequel j'avais traité la solution, et j'ai constaté qu'après le passage du courant, elle réduisait le chlorure d'or en précipitant de l'or métallique; j'ai ensuite fait passer de l'air dans cette même solution et elle n'a plus réduit le chlorure d'or. Ce qui confirme ces faits, c'est que CuS se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, en produisant du $CuCl$ et en laissant un dépôt de soufre libre (Gmelin-Kraut, t. 3, p. 620).

(2) Ebelmen a trouvé dans la cornue un produit verdâtre, ce qui prouve que son chlorure de titane contenait de l'oxychlorure de vanadium, comme nous le verrons plus tard.

rature ordinaire 1 molécule de H^2S réagirait sur une molécule de $TiCl^4$; que, à une température supérieure, $1\frac{1}{2}$ de H^2S réagiraient sur une molécule de $TiCl^4$; et qu'enfin, à la température la plus élevée, celle à laquelle se forme TiS^2, 2 molécules de H^2S réagiraient sur une molécule de $TiCl^4$. Cet ensemble représente une progression régulière.

Je n'ai pas essayé autrement le produit formé à une chaleur modérée, car il est certainement mélangé de soufre et d'un chlorure inférieur, peut-être aussi d'un peu de sulfure, et ce n'est guère la peine d'analyser un corps amorphe qu'il faut extraire d'un produit si peu homogène.

Il est très important, au contraire, que ce produit ne commence à être transformé en disulfure de titane par l'hydrogène sulfuré qu'à une température élevée. Quand on commence à chauffer, sur la grille à analyse, le tube de verre qui sert pour cette réaction, une quantité considérable de ce sulfochlorure se forme tout d'abord. Le courant gazeux en entraîne des parties et les transporte dans la lessive de soude disposée au bout du tube; elles se précipitent en noir dans cette liqueur. Le précipité devient blanc par le repos; il se comporte, je l'ai déjà dit, de manière à montrer qu'il appartient à un degré de combinaison inférieur.

Partant de la pensée que, à une température très élevée, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré exercerait une action nuisible, j'avais fait une série d'expériences à une température au-dessous de la température de décomposition de l'hydrogène sulfuré, en chauffant le tube de verre à un peu moins de 350°, dans un bain d'air à parois de fer (1).

J'obtenais ainsi un produit plus noir, mais qui contenait aussi des parties jaunes, un produit dont les stries étaient jaunes et que, au début, j'étais enclin à prendre pour du disulfure de titane amorphe. Cependant à l'analyse je constatais toujours un déficit considérable quand je dosais le titane et le soufre; ce déficit provenait de chlore qui se trouvait en quantité considérable dans le produit, bien que l'acide carbonique eût chassé tout chlorure qui pouvait s'y trouver mélangé mécaniquement.

Ce produit exhale l'odeur de l'hydrogène sulfuré; il abandonne beaucoup d'hydrogène sulfuré à l'eau froide, plus facilement à l'eau bouillante; il contient donc du sulfochlorure, qui à 350° ne réagit pas encore avec l'excès d'hydrogène sulfuré. Ce n'est qu'à une température encore supérieure, vers le rouge, que commence la formation, décrite plus haut, du sulfure de titane jaune; c'est donc à cette température que le sulfochlorure réagit avec l'hydrogène sulfuré en donnant du disulfure, tandis que, à vrai dire, il se dégage un peu d'hydrogène. L'hypothèse primitive, selon laquelle la hauteur de la température était nuisible à l'obtention d'un produit pur, a donc été reconnue erronée; on constate, au contraire, qu'elle est nécessaire et que *l'hydrogène ne réduit pas le disulfure dans un courant d'hydrogène sulfuré en excès*. Le *disulfure de titane, dans un courant d'hydrogène sulfuré, ne se décompose pas* davantage en soufre et en sesquisulfure, décomposition qu'il subit, comme nous le verrons plus tard, dans un courant d'azote. Dans les deux cas, il devrait se mélanger un peu de sulfure inférieur au disulfure, ce qui n'a pas lieu.

En tout cas, c'est du sulfochlorure mélangé que provient également l'odeur d'hydrogène sulfuré que dégage le produit d'Ebelmen, et pour éliminer le sulfochlorure il faut précisément employer une température aussi élevée que possible.

Ce qui est encore particulièment remarquable c'est :

La manière dont se comporte le sulfure de titane en présence de l'acide carbonique.

En vue d'étudier la manière dont le disulfure se comporte dans ce dernier gaz, considéré comme un gaz indifférent, j'ai chauffé ce sulfure dans une nacelle de platine que baignait un courant d'acide carbonique. A une température relativement peu élevée, il

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 2897.

y a eu dépôt de soufre; mais, aussitôt que la nacelle eut commencé à rougir, le corps s'est oxydé sans incandescence; au bout de peu de temps, toute la masse était blanche. Une pesée a démontré que la réaction s'était produite quantitativement; ces expériences ont donné des nombres parfaitement concordants avec ceux des autres déterminations du titane. Ces nombres ont été obtenus, quand je me servais d'acide carbonique qui avait passé sur du cuivre ou sur du chlorure de chrome. La réaction ne pouvait pas avoir été provoquée par un mélange d'oxygène ou d'humidité, ne fût-ce que pour cette raison : la transformation n'avait lieu qu'après que tout le soufre s'était déposé.

Si par l'effet d'un défaut dans l'ajustement des diverses pièces ou si, par quelque autre cause, il arrive un peu d'air ou de vapeur d'eau sur une nacelle chauffée, contenant du sulfure de titane, cet air ou cette vapeur n'oxyde qu'une partie du contenu, celle qui est la plus rapprochée de la place par laquelle arrive le gaz, ainsi que j'ai pu l'observer plusieurs fois. Bien que, dans ces cas-là, l'expérience eût duré plusieurs heures, il n'y avait qu'une partie du sulfure qui eût été oxydée ; mais, dans les expériences dont je parle maintenant, la transformation de toute la masse s'opérait en un très court laps de temps.

Il est donc établi que le disulfure de titane, au rouge, est capable d'enlever tout l'oxygène de l'acide carbonique. C'est, il me semble, le premier sulfure pour lequel une telle transformation ait été démontrée. Il sera certainement intéressant d'essayer comment d'autres sulfures se comportent en présence de l'acide carbonique, puis de déterminer, avec une substance moins précieuse, si dans cette réaction il se forme de l'oxysulfure ou du sulfure de carbone. Ce serait alors un renversement complet de la méthode de préparation des sulfures par chauffage des oxydes dans la vapeur de sulfure de carbone.

Sesquisulfure de titane.

On obtient ce sulfure, qui était inconnu jusqu'à présent, en chauffant le disulfure; l'équation suivante rend compte de la réaction :

$$2\,TiS^2 = Ti^2S^3 + S.$$

Pour que cette décomposition, produite uniquement par la chaleur, ne soit pas entravée, il faut que le disulfure se trouve dans un courant de gaz indifférent; comme l'acide carbonique oxyde, on prend de l'azote. On chauffe dans une nacelle le disulfure pulvérisé très fin; chauffé dans le tube de verre, avec le brûleur à trois becs, il perd très peu de soufre. La décomposition n'est complète qu'à une température élevée, qui exige l'emploi d'un tube de platine, comme je l'expliquerai à propos du monosulfure. Le produit de la réaction est le sesquisulfure pur, Ti^2S^3, substance métallique, d'un noir gris, cristallisée avec la forme du sulfure employé et sans trace de coloration verdâtre. La rayure est noire. Il y a des parties amorphes; elles proviennent des parties de TiS^2, amorphes elles-mêmes, et paraissent presque noires. Le sesquisulfure ne contient ni soufre libre, ni azote.

On peut aussi obtenir le sesquisulfure au moyen de l'hydrogène, en prenant, non un tube de platine, mais un tube de verre. A la température que l'on obtient dans ce tube, le disulfure est réduit à l'état de sesquisulfure; le produit ressemble complètement à celui qu'on obtient dans le courant d'azote. Cette méthode est plus commode pour la préparation; *seule*, elle n'aurait évidemment pas suffi à prouver qu'il n'y a pas ici un mélange; cette preuve est fournie par la décomposition dans l'azote, où il n'y a pas décomposition plus profonde, même aux températures les plus élevées.

Le sesquisulfure présente les propriétés suivantes :

En présence de l'air, ou de l'eau, ou de l'acide sulfurique étendu, il est aussi stable que le disulfure; il rougit quand on le calcine à l'air; il ne répand pas du tout l'odeur de l'hydrogène sulfuré et la lessive de soude ne le dissout *point*. L'acide nitrique concentré et froid l'oxyde, en le colorant *en vert*. L'acide nitrique étendu et chaud, ainsi que l'eau régale, le décompose.

L'acide sulfurique concentré le dissout, en lui communiquant une coloration verdâtre. L'acide fluorhydrique, à la température du bain-marie, ne le dissout pas; à une température plus élevée, il le dissout en l'oxydant.

Il est vraisemblable que ce sulfure, à une température élevée, décompose l'acide carbonique, car, dans les expériences avec le disulfure, il s'était déposé un peu de sulfure, avant la réaction; il s'était donc formé partiellement du sesquisulfure; mais, comme l'oxydation était complète, il en résulte que le sesquisulfure est oxydé, lui aussi, par l'acide carbonique. Je n'ai pas fait d'expériences spéciales pour éclaircir ce point.

Les expériences exécutées ont donné en moyenne :

	Calculé.	Trouvé.
Ti........................	50,0	49,84
S.........................	50,0	49,78

Lors de la décomposition du disulfure en sesquisulfure, il y a eu élimination de soufre :

Calculé.	Trouvé.
14,28	14,31

T.-E. Thorpe (1) a annoncé récemment qu'il avait obtenu le sesquisulfure de titane par la réaction du sulfure de carbone sur l'acide titanique. C'est la méthode que H. Rose avait employée autrefois pour préparer le disulfure, et cette circonstance suffit pour caractériser cette méthode dont j'ai déjà parlé au commencement de ce chapitre. En tout cas, le sesquisulfure de Thorpe n'est pas une substance homogène. C'est une poudre d'un noir *vert*; or, j'ai montré plus haut que le sesquisulfure pur n'est pas vert, en outre, je montrerai plus loin que cette coloration verte disparaît quand on fait bouillir avec de l'ammoniaque et qu'elle provient du vanadium. L'analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé.
Ti........................	50,00	47,61
S.........................	50,00	51,70

Thorpe lui-même attribue la différence à du disulfure de titane, contenu dans son produit! Il est évident que l'approximation de ce résultat peut être un effet du hasard, puisqu'il est permis de soupçonner des mélanges dans cette substance. Thorpe n'a pas recherché s'il s'y trouvait du soufre libre; il ne donne pas de détails sur les propriétés de son sulfure.

On ne peut donc pas obtenir ainsi de sesquisulfure pur.

J'avais, pour faire mes essais, un produit qui avait été préparé très soigneusement par cette méthode, dans la fabrique de produits chimiques du docteur Schuchardt de Görlitz; cet établissement, du reste, livre ce corps au commerce. Les analyses que j'en ai faites m'ont donné en moyenne: Ti, 44,16 pour 100, et S, 52,15 pour 100. Il reste donc 3,69 pour 100, qui ont échappé à l'analyse et qui vraisemblablement sont du charbon.

Ce produit est une poudre amorphe, d'un noir verdâtre, très volumineuse; après le frottement, il prend une rayure foncée, incomplètement jaunâtre.

Ce corps est stable à l'air et ne répand pas l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Quand on l'examine à la loupe, il ne se présente pas comme un produit homogène; dans la masse foncée, amorphe, on aperçoit de petits cristaux jaunes et des parties verdâtres. Le sulfure de carbone extrait des quantités considérables de soufre libre. Quand on fait bouillir avec de la lessive de soude, il reste une partie considérable non dissoute, ce qui permet de conclure à la présence de sulfures inférieurs. La liqueur filtrée est verdâtre.

En faisant bouillir pendant quelque temps, avec une quantité considérable d'ammoniaque, on obtient un liquide d'un jaune-rouge intense, qui paraît verdâtre quand il est étendu d'eau, et qui est identique à celui qu'on obtient au moyen de la lessive de soude.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1885, p. 491.

Si maintenant on filtre et si l'on dessèche le précipité non dissous, d'où l'ammoniaque, après des extractions répétées, n'enlève plus rien, on obtient une masse d'un noir pur, qui a complètement perdu son reflet noir, et, en regardant à la loupe, on ne reconnaît plus de petits cristaux jaunes.

La substance verte est donc une impureté; l'ammoniaque a dissous les petits cristaux de soufre libre, ainsi que les parties vertes. Le liquide jaune-rouge contient un sulfosel ammoniacal de *vanadium*.

Il est facile d'y déceler l'existence de cet élément, au moyen des réactions connues.

Lorsqu'on évapore, la solution dépose une très grande quantité de soufre libre, et elle finit par se décomposer en abandonnant un oxyde de vanadium. Auparavant elle donne :

Avec l'acétate de plomb, un précipité rouge magnifique; lorsque la précipitation s'est effectuée à chaud, le précipité noircit au repos par formation de sulfure de plomb;

Avec le chlorure de cuivre, un précipité brun jaune; le liquide devient vert;

Avec le chlorure de mercure, un précipité jaune;

Avec le chlorure de baryum, un précipité blanc.

Tous ces précipités sont solubles dans les acides.

Comme les solutions des sels de vanadium dans le sulfure d'ammonium, ou les sulfosels, qui s'y produisent n'ont pas encore été étudiés en détail, on ne peut décider à quel degré de combinaison cette solution appartient; le corps vert est peut-être un oxysulfure de vanadium. L'ammoniaque commence par dissoudre le soufre libre; puis le sulfure d'ammonium ainsi formé dissout le sulfure.

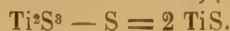
Cette présence du vanadium concorde parfaitement avec un fait que j'ai observé et que je rapporterai dans mon second mémoire : c'est qu'il passe du vanadium aussi dans l'acide titanique provenant du rutile. Or le produit préparé par Thorpe présentait la couleur verte, l'acide titanique de ce chimiste était très vraisemblablement aussi peu exempt de vanadium que celui de Schuchardt et de H. Rose, dont le sulfure de titane possédait également une couleur verdâtre. Les mêmes considérations s'appliquent, comme je l'ai déjà fait remarquer plus haut, au produit qui se trouvait dans la cornue d'Ebelmen et qui sans doute renfermait également du vanadium. Le sulfure de Schuchardt s'oxyde dans le courant d'acide carbonique, comme le sulfure de titane pur; mais alors il devient gris, tandis que, quand on le calcine à l'air, il devient incolore, et que sous l'influence d'une forte chaleur il est jaune, comme l'acide titanique. Ce phénomène peut provenir de ce que l'acide titanique contenait du fer, en sorte que le sulfure de titane renfermerait un peu de sulfure de fer. Cette couleur grise disparaît, en effet, quand on calcine fortement à l'air, n'y a-t-il pas formation de sesquioxyde de fer. En tout cas, la coloration permet de conclure que le produit contient à l'état de mélange un sulfure qui n'est pas modifié par l'acide carbonique. Si le résidu mentionné plus haut, qui n'est ni du titane, ni du soufre, est réellement du charbon, elle peut également être causée par lui. *En tout cas*, ce phénomène prouve à nouveau que l'acide carbonique était exempt d'oxygène; car il est resté une substance non modifiée, laquelle en présence de l'air s'altère et change de couleur.

Calciné dans le courant d'azote, le sulfure perd un peu de soufre, et cela à une température plus basse que pour le TiS^2 pur. Le dosage n'a aucune importance, car il préexiste du soufre libre dans le sulfure de Schuchardt. Le sulfure ainsi traité finit par devenir noir et homogène; les parties jaunes disparaissent déjà, à basse température, dans le courant d'azote; quand on chauffe fort, la coloration verte disparaît également.

Monosulfure de titane.

Ce corps, le plus intéressant des sulfures de titane, se forme quand on réduit les deux autres sulfures par l'hydrogène; la réduction s'opère conformément aux équations :

$$TiS^2 - S = TiS,$$



$$Ti^2S^3 - S = 2\,TiS.$$

Elle n'est complète qu'à une température très élevée, supérieure au point de ramollissement du verre le plus difficilement fusible; à une température inférieure, il ne se produit que du sesquisulfure dans le tube de verre, ainsi que nous l'avons vu plus haut. J'ai donc opéré le chauffage dans une nacelle de platine et dans un tube de platine (1); ce dernier sert ordinairement à la distillation de l'acide fluorhydrique.

Le tube dont je me suis servi avait 60 centimètres de longueur et 15 millimètres de largeur. Je l'ai chauffé sur une longueur de 20 à 25 centimètres, au moyen d'une grille à analyse avec de fortes flammes de gaz. Les deux bouts du tube étant peu éloignés de l'étendue chauffée, les deux bouchons que j'aurais pu placer à ces bouts auraient brûlé; c'est pourquoi j'ai adopté la disposition suivante : le bout par lequel l'hydrogène arrivait dans le tube était assez éloigné de la flamme pour que le bouchon de liège que j'y avais mis demeurât intact; sur l'autre bout du tube de platine j'avais adapté aussi exactement que possible un tube de verre difficilement fusible, dont l'autre bout était étiré en pointe; c'est à ce second bout que j'allumais l'oxygène. Cette disposition a parfaitement réussi.

Il faut réduire en poudre très fine la substance que l'on emploie; quand il y a un fort courant d'hydrogène, le poids ne devient constant que quand on a chauffé à plusieurs reprises et chaque fois pendant plusieurs heures.

Le produit de la réaction (2) est le monosulfure pur, TiS, substance métallique, d'un rouge-brun foncé, qui présente l'éclat du bismuth, et qui affecte des pseudomorphoses dépendant de la forme du sulfure employé.

Les parties jaunes, cristallisés, de TiS^2 donnent du TiS rouge foncé, cristallisé; amorphe ou adhérent dans ses couches les plus fines, il paraît noir comme les deux autres sulfures. En le rayant, on produit une strie noire.

Le monosulfure possède les propriétés suivantes :

En présence de l'air, ou de l'eau, ou de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique étendu, etc., il est tout aussi stable que les deux autres sulfures; il n'a aucune odeur d'hydrogène sulfuré, et il devient incandescent quand on le calcine à l'air.

De même que pour le monosulfure, la lessive de soude ne le dissout *pas*.

L'acide nitrique concentré et froid l'oxyde, comme il fait pour le sesquisulfure; la coloration verte n'est pas aussi belle que celle donnée par ce dernier. L'acide nitrique étendu et chaud, de même que l'eau régale, ne l'oxyde que difficilement.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans coloration.

L'acide fluorhydrique ne le dissout *pas*; cet acide peut donc servir à distinguer les trois sulfures.

Les analyses que j'ai exécutées ont donné en moyenne les résultats ci-dessous :

	Calculé.	Trouvé.
Ti..............................	60	59,78
S..............................	40	39,82

Lors de la réduction du disulfure par l'hydrogène, il y a eu élimination de soufre :

Calculé.	Trouvé.
28,57	28,49

(1) Il est impraticable d'opérer cette réduction dans un creuset de platine percé, comme on fait pour celle du sulfure de molybdène. Sous l'influence d'une forte chaleur, le monosulfure qui se forme est beaucoup plus sensible que le molybdène métallique, par rapport à l'oxygène, et l'on ne parvient pas à éteindre la flamme de l'hydrogène, en soufflant dessus, sans que la couche supérieure s'oxyde facilement. Il faudrait chasser l'hydrogène par l'azote, ce qui est toujours assez compliqué et n'a de raison d'être que quand on ne dispose pas d'un tube de platine.

(2) La substance ne décrépite pas quand on la réduit par l'hydrogène comme quand on la chauffe sans précaution dans l'oxygène; dans le premier cas, le soufre forme une combinaison avec l'hydrogène; dans le second cas, au contraire, il est remplacé directement par l'oxygène; l'anhydride sulfureux ne se produit qu'ensuite.

Nous connaissons donc trois sulfures de titane, qui correspondent aux trois chlorures connus (1). Tous les trois sont assez stables; le monosulfure est le plus stable. A la température ordinaire, ils ne sont pas sensibles par rapport à l'oxygène, mais quand on les calcine à l'air ils s'oxydent. Ils ne décomposent l'eau, ni à froid, ni à l'ébullition; par contre, la moindre trace d'eau ou d'oxygène les empêche de se former. Ils ne se produisent qu'à une température à laquelle les sulfures formés décomposent la vapeur d'eau. Voici le tableau des caractères des réactions qui peuvent servir à les *distinguer*.

	TiS^2	Ti^2S^3	TiS
Couleur.............	Jaune laiton.........	Noir-gris............	Rouge-brun.
Strie...............	Jaune...............	Noire...............	Noire.
HNO^3 concentré et froid.	Col. jaune...........	Col. verte...........	Col. vert faible.
Lessive de soude.......	Décompose...........	Ne décompose pas......	Ne décompose pas.
Acide fluorhydrique....	Dissout au bain-marie...	Dissout à température plus élevée............	Ne dissout pas.
Eau régale dissout.....	Facilement..........	Facilement...........	Difficilement.

On ne pouvait aucunement prévoir que le corps TiS dût avoir de telles propriétés : or Friedel et Guérin n'avaient obtenu qu'avec d'excessives difficultés le chlorure $TiCl^2$, et ils l'avaient décrit comme étant instable; néanmoins l'opinion entièrement différente que je m'étais faite de la constance de ce degré de combinaison du titane, en m'appuyant sur la connaissance de ce sulfure, a été confirmée d'une façon surprenante par les faits que je communiquerai dans le second mémoire.

J'ai également calciné dans un courant d'hydrogène le sulfure de Schuchardt; ce corps a perdu 17,8 de soufre pour 100; le calcul indique que TiS^2 en contiendrait 28,6 pour 100, tandis que Ti^2S^3 en contiendrait 16,66 pour 100. Le sulfure de Schuchardt est devenu d'un noir pur, par la calcination. Le produit de réduction contenait en moyenne 53,0 de Ti pour 100, et 43,23 de S pour 100; un résidu de 3,77 pour 100, qui correspond très exactement au résidu de 3,69 pour 100, obtenu dans les analyses de la substance primitive, a donc échappé à l'analyse. Ce corps étranger n'a donc pas été modifié par l'hydrogène, ce qui justifierait l'hypothèse d'après laquelle ce serait du charbon.

Les quantités de titane et de soufre trouvées dans ce produit de réduction sont entre elles dans le rapport de 1 à 1,2, tandis qu'elles devraient être exactement dans le rapport de 1 à 1. On ne voit pas clairement d'où peut provenir cet excédent de soufre; les produits de réduction sont restés constants, lorsqu'on a continué à calciner dans le courant d'hydrogène. Ce fait indiquerait-il que le sulfure de Schuchardt contient encore un oxysulfure de titane, lequel ne serait pas réduit par l'hydrogène? Je n'ai pas pu obtenir d'autres faits positifs qui confirmassent cette hypothèse; la substance réduite donne, en général, les réactions du monosulfure de titane.

Pour terminer, je résumerai l'ensemble des résultats obtenus :

1° Pour obtenir l'hydrogène sulfuré à l'état de pureté, il faut débarrasser ce gaz d'oxygène, au moyen de chlorure de chrome, puis dessécher par l'anhydride phosphorique;

2° L'hydrogène préparé par le procédé ordinaire, au moyen du zinc et d'un acide, ne contient pas de mélange d'oxygène;

3° Pour le titane et pour une série d'autres éléments qui ont une grande affinité pour l'oxygène, la méthode qui consiste à préparer les sulfures au moyen d'un chlorure et

(1) Thorpe pense que l'analogie avec les oxydes permet de conclure à l'existence de trois sulfures; mais personne n'a encore préparé l'oxyde TiO.

d'hydrogène sulfuré, est préférable à la réaction du sulfure de carbone sur les oxydes, celle-ci ne donnant pas de produits purs;

4° L'hydrogène sulfuré, à la température la moins élevée, réduit le tétrachlorure de titane à l'état de dichlorure; à une température plus élevée, il forme une autre combinaison, laquelle est vraisemblablement un sulfochlorure;

5° Au rouge, il se produit, au contraire, du disulfure de titane pur, cristallisé, car les produits formés en premier lieu se transforment eux-mêmes plus tard en ce disulfure

6° Le disulfure de titane s'oxyde dans un courant d'acide carbonique exempt d'oxygène;

7° Dans un courant d'azote, il se décompose en sesquisulfure; il se décompose de même, dans un courant d'hydrogène, à la température qui peut être atteinte dans un tube de verre;

8° A la température pour laquelle le platine devient rouge, il est réduit à l'état de monosulfure par l'hydrogène;

9° J'ai décrit et comparé en détail les propriétés des trois sulfures.

DEUXIÈME PARTIE

Les sulfures de titane, les méthodes de préparation de ces sulfures, les courants gazeux employés, telles sont les questions que j'ai traitées dans mon premier mémoire sur le titane, dans ces *Annalen*, t. 234, p. 257; les deux premières questions, du reste, se rattachaient à la première. La constance des deux sulfures inférieurs récemment obtenus m'encourageait à poursuivre l'étude des degrés de combinaison inférieurs du titane; ces degrés de combinaison présentés par cet élément offraient un intéret particulier, car jusqu'à présent on ne connaît pas les mêmes degrés de combinaison pour les autres éléments du même groupe. J'ai donc opéré des essais de réduction avec l'oxyde et le chlorure de titane; les résultats que j'ai obtenus forment le sujet de la présente communication. Il me faut d'abord parler de la manière de préparer à l'état de pureté les premiers produits nécessaires pour toutes les expériences sur le titane, c'est-à-dire l'acide titanique et le tétrachlorure. A la fin de ce mémoire, j'aborderai les considérations générales qui ressortent de ce travail.

CHAPITRE III.

TÉTRACHLORURE DE TITANE ET ACIDE TITANIQUE.

Préparation du tétrachlorure à l'état de pureté.

Ce tétrachlorure se produit, on le sait, quand on fait passer du chlore sur un mélange d'acide titanique et de charbon. J'ai employé, pour acide titanique, un kilogramme de rutile de Saint-Yrieix, près de Limoges (1), et j'ai obtenu, au moyen de ce rutile, 2 kilogrammes environ de produit distillé brut. Ce produit contient du chlorure de fer et des quantités considérables de chlore que l'on élimine en distillant une fois sur du sodium ou sur un autre métal. On a beau le distiller à nouveau ou le traiter par des morceaux de sodium : impossible de le décolorer. On prenait jusqu'à présent pour du chlorure de fer le corps étranger qui donne une coloration jaune si persistante; en réalité, il n'y a plus de fer dans le produit, mais du *vanadium*, et la substance colorante est de l'oxychlorure de vanadium.

Par un traitement prolongé, au moyen de l'amalgame de sodium, à froid, on obtient

(1) Provenant de la fabrique de produits chimiques du docteur Th. Schuchardt de Görlitz, qui a eu l'obligeance de faire traiter le rutile par le chlore.

un chlorure de titane, complètement incolore et exempt de vanadium. L'amalgame, qui est d'abord d'un blanc d'argent, se recouvre d'un corps noir, qui est, comme je le montrerai dans le chapitre IV, un chlorure inférieur de titane mélangé de vanadium. Le vanadium, tant qu'il en reste dans la liqueur, va former partie de ce résidu sur l'amalgame. J'ai décelé le vanadium par les procédés connus et j'en ai bien confirmé la présence au moyen de réactions certaines. Ce qui est très caractéristique, c'est la coloration verte qui se manifeste quand on traite une solution de ce résidu par l'acide nitrique. Cette coloration sert aussi à indiquer la fin de la réaction ; on laisse le chlorure de titane reposer avec de l'amalgame de sodium que l'on renouvelle de temps en temps jusqu'à ce que ce chlorure paraisse incolore et jusqu'à ce que, traitée par l'acide nitrique, la solution aqueuse du précipité noir ne se colore plus en vert. On est alors certain d'avoir un produit exempt de vanadium ; il se produit, du reste, par formation simultanée de chlorure de titane inférieur, une perte assez importante en chlorure de la nature de celui qu'il s'agit d'obtenir.

Après avoir ainsi constaté la présence du vanadium dans le chlorure de titane et reconnu que ce vanadium était la cause de la coloration jaune, j'ai décelé ce métal dans le rutile de Saint-Yrieix, la substance primitive elle-même. Ayant trouvé plus tard une notice de Sainte-Claire-Deville (1), lequel a trouvé dans ce même rutile 0,32 pour 100 d'acide vanadique, je n'ai pas opéré de dosages ; cependant je ne veux pas négliger de dire que ce nombre me paraît un peu trop élevé. Toutefois, comme le rutile de Saint-Yrieix ne se trouve plus dans le commerce, cette question perd de son intérêt, et il faudrait plutôt recommander de rechercher le vanadium dans les autres espèces de rutile ; quant à moi, j'ai trouvé ce métal dans le rutile de Norvège, comme je le montrerai plus tard.

La combinaison de vanadium qui passe dans le chlorure de titane est incontestablement l'oxychlorure $VOCl^3$, que l'on prépare de la même manière et qui est un produit jaune d'or, de consistance oléagineuse, bouillant à 126°,5 (2). Le chlorure de titane, bouillant entre 135 et 136°, cette proximité des points d'ébullition explique facilement que les deux corps distillent ensemble et qu'on ne puisse les séparer par distillation fractionnée, mais seulement par une espèce de précipitation fractionnée qu'on opère au moyen de l'amalgame de sodium. Il reste à étudier à part le produit qui se forme par la réaction de l'amalgame de sodium sur l'oxychlorure de vanadium.

C'est à la présence du vanadium qu'il faut attribuer la coloration verte que le rutile (est-ce vrai pour le rutile de toutes les provenances ?) (3) donne à la perle de sel de phosphore. Cette perle, du reste, devient jaune quand on chauffe longtemps dans la pointe de la flamme. Le chlorure de titane, obtenu à l'état de pureté par le procédé qui vient d'être indiqué, est un liquide absolument incolore, fortement réfringent.

Voici quelques notes importantes au sujet des précautions à prendre pour distiller ou pour conserver le chlorure de titane. Le point d'ébullition de ce liquide s'abaisse notablement par l'effet des mélanges des gaz ; il passe alors des quantités considérables de chlorures de titane à une température bien inférieure, ce qui pourrait facilement y faire soupçonner la présence de chlorures à point d'ébullition inférieur. La préparation présente ce phénomène à un haut degré tant qu'elle est saturée de chlore, comme au moment où elle vient d'être terminée, ou quand elle contient de l'hydrogène sulfuré, comme celui qui reste de la préparation du sulfure (chapitre III). Un courant même d'acide carbonique, pourvu qu'il soit suffisamment fort, peut abaisser le point d'ébullition de 5 à 6° pour toute la durée de la distillation. Il est important d'avoir égard à ce phéno-

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. 61, p. 342. Je n'ai pas égard ici au molybdène qui a été également indiqué dans le rutile, car tous les chlorures et oxychlorures de molybdène sont des corps fixes et ils ne distillent pas avec la combinaison de vanadium.

(2) Voir aussi L'Hôte, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 19, p. 7, dans la partie qui a pour titre *Referate*.

(3) Rammelsberg, *Mineralchemie*, partie spéciale.

mène, car d'autre part il faut distiller le chlorure de titane dans une atmosphère sèche, indifférente, puisque l'humidité de l'air le décomposerait.

En outre, le chlorure de titane attaque fortement le caoutchouc à chaud ; il l'attaque moins à froid, mais le liège se conserve longtemps sans altération. On emploie donc exclusivement cette dernière substance pour réunir les diverses pièces de l'appareil distillatoire, car un bouchon de caoutchouc, en s'attaquant, peut colorer en brun un produit complètement incolore. Si on distille encore une fois, les premières fractions sont jaunes; plus tard le chlorure passe incolore, en laissant une masse noire qui provient du caoutchouc.

Les bouchons de verre ne conviennent pas pour fermer les récipients à chlorure de titane, car ils finissent toujours par adhérer au col.

Pour se servir de bouchons de liège ou de caoutchouc, il faut avoir la précaution d'éviter que l'intérieur du col ne soit mouillé par le chlorure.

Des capuchons de caoutchouc, dépassant le bord du récipient et fermant ainsi en dehors, constituent un système excellent. On n'a, du reste, pas à craindre que la liqueur ne vienne à être souillée par l'acide titanique qui se produit constamment sous forme de fumée blanche, car ce corps s'attache solidement aux parois; il n'est pas dissous par le chlorure, il n'est pas entraîné par lui. Il faut bien se garder de se servir d'alcool ou d'éther pour enlever l'humidité des récipients; une simple trace d'éther suffit pour colorer le chlorure en jaune; on ne peut le séparer de la combinaison qui se forme alors qu'en le distillant : cette combinaison reste.

Propriétés du tétrachlorure.

La propriété la plus saillante et la plus connue que possède cette combinaison est commune à toute une série de chlorures du même groupe : il répand à l'air des nuages épais. Ces nuages, consistant en acide chlorhydrique et en acide titanique, sont produits par l'humidité de l'air atmosphérique et non par l'oxygène; le chlorure de titane, dans un courant d'air parfaitement sec, n'est pas attaqué.

En présence de l'eau, il se décompose avec une grande vivacité; avec l'alcool il donne une réaction, énergique aussi, mais beaucoup plus calme, et produit une solution claire d'où l'on peut précipiter l'acide titanique par l'ammoniaque. On a déjà préparé des combinaisons de chlorure de titane avec l'alcool et l'éther (1), mais on n'a pas encore signalé l'excellente action dissolvante de l'alcool. Pour l'analyse, il vaut certainement mieux verser le chlorure dans l'alcool que le porter dans l'eau. On peut diluer avec de l'eau la solution alcoolique sans qu'il se sépare de l'acide titanique; quand, au contraire, on verse directement le chlorure dans l'eau, il se sépare de l'acide titanique; on prétend, il est vrai, que cet acide se redissout dans le liquide qui resterait clair, cependant il s'en faut de beaucoup que cette clarification se produise toujours.

Si l'on mélange d'éther la solution alcoolique de chlorure étendue d'eau, cette solution devient jaune; si l'on mélange directement le chlorure de titane avec l'éther, il y a réaction violente et il se produit une solution d'un jaune intense. Or, après la dissolution dans l'alcool, il se forme une combinaison jaune de chlorure de titane et d'éther; il faut donc admettre que, dans le second cas, il n'y a *pas* eu davantage *décomposition*, mais que même la solution alcoolique renferme du chlorure de titane et non du chlorhydrate d'acide titanique.

Si l'on verse du chlorure de titane dans l'acide chlorhydrique concentré fumant, il se forme une combinaison jaune et la production de chaleur est si considérable que l'acide chlorhydrique se dégage par torrents. On n'a qu'à remuer pour que cette combinaison se dissolve dans l'excès d'acide chlorhydrique en formant un liquide complètement limpide, qui ne fume plus à l'air et que l'on peut étendre d'eau à volonté sans qu'il y ait

---

(1) Voir Demoly, *Jahresbericht für* 1849, p. 271, et Beason, *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 180, p. 236.

séparation d'acide titanique. Ce second liquide était inconnu jusqu'à présent; il contient du chlorure de titane en dissolution ; la combinaison solide qui s'est formée en premier lieu ne fond pas quand on la chauffe et il est probable qu'on réussirait à en faire l'analyse. La combinaison possible du chlorure de titane avec l'acide chlorhydrique serait analogue aux combinaisons que forme ce chlorure avec l'acide cyanhydrique, l'hydrogène phosphoré, le chlorure de phosphore.

Le chlorure de titane n'est pas conducteur de l'électricité ; le courant ne le décompose donc pas. C'est une propriété qu'il partage avec le chlorure d'étain et qui vraisemblablement appartient aussi au chlorure de silicium.

Préparation de l'acide titanique à l'état de pureté.

Pour préparer l'acide titanique pur, je me suis servi de rutile de Kragerö, dans le sud de la Norvège (1). J'ai commencé par purifier cette matière autant que possible par lévigation. En traitant par l'eau pure ce minéral réduit à l'état de poudre fine, on finit par séparer toutes les substances amorphes qui y sont mélangées et il reste une matière d'une couleur brun-rouge magnifique. Pour reconnaître si cette matière est bien pure, on l'agitera vivement avec de l'eau, elle se déposera avec une rapidité extrême, tandis que le liquide au-dessus d'elle restera clair ; ceci indiquera que l'opération est terminée, que le minéral, tout en se purifiant, est arrivé à un état de division extrême. Enfin on dessèche le produit : on obtient une masse plastique brillante. En l'examinant au microscope, on reconnaît qu'elle est composée de cristaux brun verdâtre, presque exempts de mélange étranger.

D'après la moyenne de plusieurs expériences, cette belle préparation de rutile forme environ 60 pour 100 du minéral primitivement employé. Parmi les nombreuses méthodes que l'on a recommandées pour la désagrégation et la suite du traitement du rutile, je me suis bien vite décidé pour celle que recommandent Streit et Franz (2) : c'est celle qui convient le mieux pour les opérations en grand. Les auteurs passent en revue les travaux que l'on a publiés, avant eux, sur ce sujet.

La difficulté, d'après les opinions émises jusqu'alors, consistait uniquement à séparer le fer de l'acide titanique ; quant aux autres substances mélangées au rutile, on croyait avoir le moyen de les éliminer sûrement et facilement. Mais même la séparation du fer, quand on opère avec des quantités un peu considérables, n'est pas aussi simple qu'elle paraîtrait d'après les assertions de l'auteur ; je vais donner quelques détails à ce sujet.

On commence par désagréger le rutile au moyen du carbonate de sodium et on traite la masse fondue par l'eau froide ; il reste du titanate acide de potassium. Il se produit un échauffement si considérable qu'il faut refroidir avec de la glace pour éviter que la masse ne s'échauffe au delà de 20°. Il en est de même quand il s'agit ensuite de dissoudre le titanate de potassium dans l'acide chlorhydrique, ce qui est du reste la partie la plus difficile de la purification. Les auteurs ont malheureusement négligé d'indiquer exactement la concentration de l'acide chlorhydrique qu'ils ont employé ; il y en a une, en tout cas, pour laquelle la dissolution s'effectue sans aucune difficulté. On peut cependant obtenir des résultats tout autres avec des acides de concentration différente. C'est ainsi que j'ai découvert la formation, dont je parlerai plus tard, de l'acide titanique gélatineux.

Dans d'autres circonstances j'ai obtenu une séparation de fines aiguilles qui semblent se former surtout quand on n'a pas suffisamment refroidi. Enfin je renverrai aux assertions de H. Rose et de Rammelsberg (3), d'après lesquelles une solution de titanate acide de sodium laisserait déposer de l'acide titanique à froid et donnerait avec l'acide chlor-

---

(1) Acheté chez Schuchardt, à Görlitz.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. 108, p. 65.
(3) Dans Gmelin-Kraut, t. 2, 2e partie, p. 14.

hydrique un précipité insoluble. Quoi qu'il en soit, il ressort de ce que j'ai dit, que le titanate de potassium exige, pour former une solution claire, des conditions précises; déterminer ces conditions m'aurait entraîné trop loin, il vaut mieux réserver cette détermination pour un travail spécial auquel j'associerai l'étude approfondie des diverses modifications de l'acide titanique.

Quand il s'est formé un précipité, on filtre la solution; en tout cas, pour transformer en oxydule l'oxyde de fer qui se trouve encore à l'état d'impureté dans la solution, on traite par le gaz hydrogène sulfuré en chauffant à 45° environ. Ce qui est surprenant ici, c'est que la solution filtrée, d'après les assertions des auteurs eux-mêmes, ne contenait pas le fer complètement à l'état d'oxydule, mais en partie à l'état d'oxyde; dans leurs opérations, la quantité d'oxyde de fer présent représente encore 25 pour 100 de la teneur totale en fer et 2,5 pour 100 de l'acide titanique. Mais, d'autre part, on ne réussirait ensuite à séparer le fer de l'acide titanique que quand le fer est à l'état d'oxydule (1); il y a donc une contradiction manifeste dans les assertions des auteurs. Quoi qu'il en soit, pour empêcher la réoxydation, qui se produit toujours, d'une partie de l'oxydule de fer formé par le traitement au moyen de l'hydrogène sulfuré, j'ai fait passer, pendant les opérations suivantes, un courant lent d'acide carbonique à travers le liquide. Il n'est pas seulement avantageux, il est nécessaire de chauffer à 45°, car cette opération a pour effet de rassembler le soufre qui s'est déposé pendant la réduction et de le rendre filtrable. Toutefois, il ne faut pas oublier que, pendant ce chauffage, il peut se former des précipités considérables; ce phénomène dépend vraisemblablement, lui aussi, de la concentration du liquide; les auteurs n'ont pas donné d'indications précises à ce sujet. On filtre la solution, on la mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique et on la chauffe à l'ébullition. Je ferai observer que l'on ne réussit pas, par le chauffage direct, à diviser finement l'acide titanique et à faire qu'il se dépose à l'état pulvérulent; il faut pour cela chauffer en faisant passer de la vapeur dans le liquide. Quand toute l'opération est bien réussie, l'acide titanique qui se dépose est exempt de fer; s'il en contient encore, on ne connaît pas, jusqu'à présent, d'autre moyen de l'éliminer que de répéter toute l'opération, car l'acide titanique formé est insoluble dans les acides et les alcalis. La répétition du traitement indiqué par Gmelin se rapporte apparemment à la dissolution, mais en réalité il faut répéter aussi la fusion; il est naturel qu'on obtienne alors un produit absolument exempt de fer.

Seulement le produit exempt de fer ainsi obtenu n'était pas encore complètement pur : j'y ai trouvé des traces de... *vanadium!* Il est facile de déceler le vanadium dans le chlorure de titane. Pour confirmer cette observation, j'ai fait des expériences avec une grande quantité d'acide titanique desséché, mais non calciné. Cet acide était exempt de fer; mais, au lieu d'être absolument incolore, il avait une teinte jaunâtre. L'ammoniaque bouillante et la lessive de soude n'extrayaient rien; par contre, la solution de sulfure de potassium et la solution de sulfure d'ammonium se coloraient en jaune-rouge intense quand on les faisait bouillir violemment avec l'acide titanique. Il faut filtrer à chaud, car, par le repos et le refroidissement, ces solutions se décolorent, et celle produite par le sulfure d'ammonium se décolore plus vite que celle produite par le sulfure de potassium. Le liquide filtré contient du vanadium, qu'on décèle nettement après avoir évaporé et continué le traitement; ce métal se trouvait dans l'acide titanique à l'état d'acide vanadique : il s'est dissous à l'état de sulfosel.

Voici les faits intéressants qui résultent de ces observations : le rutile de Norvège contient du vanadium comme le rutile français; je parle du minéral pur, cristallin, purifié par lévigation, car c'est avec ce corps que j'ai préparé l'acide titanique dont il vient d'être question. On croyait jusqu'à présent que l'on pouvait, par fusion avec du carbonate de potasse, séparer quantitativement cet acide vanadique de l'acide titanique; c'était une erreur, car une partie de l'acide vanadique reste combinée avec cet acide tita-

(1) R. Fresenius (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 9, p. 388) paraît admettre que le fer pourrait bien aussi se trouver à l'état d'oxyde; mais alors pourquoi la réduction par l'hydrogène sulfuré?

nique, elle se dissout dans les acides avec le titanate de potassium et se précipite avec l'acide métatitanique à l'ébullition. Il se forme vraisemblablement alors une combinaison d'acide titanique et d'acide vanadique, car l'acide titanique ne contenait pas de traces reconnaissables de potassium, ce qui avait rendu vraisemblable la formation d'un sel double.

Il faut donc, pour préparer l'acide titanique à l'état de pureté, prendre garde, non seulement au fer comme on l'avait fait jusqu'à présent, mais aussi au vanadium. Est-il bien sûr que ce n'était pas du vanadium, ces prétendues dernières traces de fer que, dans bien des cas, on n'a pas réussi à faire disparaître?

Mais on se trouve maintenant en présence d'un nouveau problème : trouver une méthode sûre pour séparer l'acide vanadique et l'acide titanique? Suffit-il de traiter la préparation par le sulfure de potassium chaud? Ce n'est pas encore indubitable. A vrai dire, le vanadium qu'elle contenait avait déjà disparu lors de la seconde extraction et l'acide titanique lavé était alors incolore; seulement il faut encore des expériences avec de plus grandes quantités d'acide vanadique et des proportions variables.

Si l'on veut préparer de petites quantités d'acide titanique pur, il est préférable de partir du chlorure de titane que l'on précipite, en solution aqueuse, par l'ammoniaque; il se sépare un acide titanique floconneux.

Cet acide, comme je l'ai déjà dit précédemment, est facile à obtenir exempt de fer; l'oxychlorure de vanadium qui adhère avec persistance n'est pas à craindre ici, car il reste en solution quand on précipite par l'ammoniaque.

L'acide titanique précipité de la solution de chlorure de titane par l'ammoniaque a la propriété de devenir brunâtre quand on le chauffe fortement, et cette couleur ne disparaît pas par oxydation. Ce phénomène (1) doit être attribué à la formation d'azoture de titane, car le précipité humide renferme des quantités considérables d'ammoniaque, qui agit sur l'acide titanique pendant la dessiccation et pendant la calcination. Toutefois, il est vraisemblable que ce qui est entraîné avec le précipité n'est pas de l'ammoniaque, mais du sel ammoniac; car si, avant de précipiter, on mélange d'acide nitrique la solution de chlorure de titane, le précipité reste d'un blanc pur, même après avoir subi la calcination; pendant qu'il est chaud, cependant, il présente la coloration que présente toujours l'acide titanique à haute température, mais qui disparaît pendant le refroidissement.

L'acide nitrique empêche ici la formation d'azoture de titane; mais, lorsque cet azoture est déjà formé, l'acide nitrique ou le nitrate d'ammoniaque ne le décomposent pas. On peut donc, même par l'ammoniaque, obtenir un précipité complètement incolore; il suffit d'ajouter l'acide nitrique au moment de la précipitation.

L'acide métatitanique précipité par ébullition, d'après la méthode que j'ai indiquée en premier lieu, et l'acide métatitanique obtenu au moyen de l'ammoniaque se comportent d'une façon identique après la dessiccation et la calcination.

Modification gélatineuse de l'acide titanique.

Ainsi que je l'ai mentionné plus haut, j'ai vu l'acide titanique se produire sous une forme particulière pendant que je le préparais à l'état de pureté.

On fond de l'acide titanique avec du carbonate de potassium; on lave la masse fondue, jusqu'à ce que l'eau cesse d'avoir une réaction alcaline; on mélange ensuite la masse avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, à 36 pour 100 environ, saus chauffer. On filtre alors et on laisse reposer longtemps; la masse, qui d'abord était claire, devient peu à peu gélatineuse; quand cette consistance n'augmente plus, on verse la gelée sur un filtre et on la lave à l'eau avec précaution. Elle est beaucoup plus molle que l'acide silicique gélatineux; à l'ébullition avec de l'eau, elle abandonne de l'acide métatitanique. Si l'on peut poursuivre l'étude de ce corps, surtout pour ce qui concerne sa

(1) Gmelin t. 2, 2e partie, p. 14.

teneur en eau, il faudra la comparer avec la teneur des hydrates connus de l'acide titanique.

Étant données les nombreuses analogies des combinaisons du titane et du silicium, il était vraisemblable que l'acide titanique pouvait se présenter sous cette forme qui est si caractéristique pour l'hydrate d'acide silicique.

Les traités de chimie mentionnent que Knop (1) a obtenu une fois, par hasard, ce corps gélatineux. Après avoir observé plusieurs fois ce phénomène et en avoir déterminé les conditions, j'ai trouvé une indication de Henri Rose (2). Ce chimiste, dans son premier mémoire sur le titane, mentionne qu'il a souvent obtenu une semblable gélatine; mais il ne l'a pas étudiée spécialement.

Il est singulier que cette observation n'ait pas été recueillie dans les traités de chimie. Peut-être l'a-t-on suspectée pour la même raison qui au début m'a fait douter moi-même de ma propre supposition. Il se pouvait que le phénomène fût produit par une petite quantité d'acide silicique qui s'était séparée sous forme gélatineuse et que l'acide titanique contenu dans cette gelée ne fût que mécaniquement entraîné. Pour exclure cette possibilité, j'ai chauffé plusieurs fois de l'acide titanique pur avec de l'acide fluorhydrique en faisant évaporer complètement ce dernier afin d'être sûr d'éliminer toute trace d'acide silicique. L'acide fluorhydrique avait été distillé plusieurs fois dans une cornue de platine et ne laissait aucun résidu par évaporation.

L'acide titanique ayant été ainsi traité, je l'ai fondu dans une capsule de platine avec du carbonate de potassium, à la soufflerie du chalumeau; j'ai repris par l'eau la masse fondue et je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique concentré.

Dans ce cas aussi, il s'est formé une masse gélatineuse.

Il est donc démontré que l'hydrate d'acide titanique, comme l'hydrate d'acide silicique, peut se présenter sous une modification gélatineuse. Il serait intéressant de rechercher si cette forme est caractéristique pour tous les hydroxydes de la formule générale XO^2, nH^2O; on trouve des indications à ce sujet, pour le *zirconium* (3), le *thorium* (4) et l'*étain* (5); toutefois ces modifications n'ont pas encore été étudiées en détail dans tous les cas.

CHAPITRE IV.

LES DEGRÉS DE COMBINAISON INFÉRIEURS DU TITANE.

Les expériences (6) faites avec les préparations obtenues à l'état de pureté de la manière qui vient d'être décrite ont révélé que l'acide titanique n'est que difficilement réductible, mais qu'en partant du chlorure et de ses solutions, on arrive facilement à obtenir des solutions relativement stables et des précipités de combinaisons dans lesquelles le titane se trouve aux degrés inférieurs. Avant de considérer ce sujet, je passerai brièvement en revue les observations antérieures.

1° *Etat des connaissances sur la question jusqu'à ce jour.*

M. H. Deville (7) a préparé un oxyde anhydre de titane en chauffant l'acide titanique avec l'acide chlorhydrique dans une atmosphère réductrice.

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 123, p. 351.

(2) *Gilbert's Annalen*, t. 73 et t. 76 (1823).

(3) Gmelin-Kraut, t. 2, 2e partie, p. 700 et 702.

(4) Chydenius, *Poggendorff's Annalen*, t. 119, p. 48.

(5) Gmelin-Kraut, t. 3, p. 108.

(6) Une grande partie des expériences consignées dans ce chapitre et quelques autres ont été faites au laboratoire de chimie du professeur Fittig, à l'Université de Strasbourg, pendant l'hiver 1885-1886. M. le professeur F. Rose a bien voulu, en même temps, s'intéresser à mon travail et m'aider de ses conseils; je lui adresse ici mes remerciements les plus sincères.

(7) *Comptes rendus*, t. 53, p. 163.

Ce corps est une combinaison bleue; Deville lui a donné la formule Ti^3O^5, formée de TiO^2 et Ti^2O^3. Ebelmen (1) affirme qu'il a obtenu le sesquioxyde sous forme de masse noire en réduisant l'acide titanique par l'hydrogène.

J'examinerai plus loin en détail ces deux assertions. Friedel et Guérin (2) ont obtenu le sesquioxyde à l'état cristallisé en faisant passer un mélange d'hydrogène et de vapeur de chlorure de titane sur de l'acide titanique chauffé au rouge blanc; indépendamment de ce chlorure de titane, qui est d'un éclat de cuivre, ces deux chimistes ont obtenu du sesquichlorure et de l'oxychlorure de titane formés en même temps. Le sesquioxyde étant isomorphe avec le fer spéculaire, Friedel et Guérin ont été conduits à admettre l'existence du sesquioxyde de titane dans le fer titané.

Cette méthode de préparation n'a pas été expérimentée à nouveau jusqu'à présent. — On n'a encore obtenu d'aucune façon un oxyde qui ait la formule TiO.

Les deux chlorures $TiCl^3$ et $TiCl^2$, correspondant au sesquioxyde et au monoxyde, ont été obtenus par Ebelmen et par Friedel et Guérin; le premier est violet, le second est noir. On ne connaît pas de bromures et d'iodures correspondant à ces combinaisons de degrés inférieurs. Quant aux fluorures, il paraît que l'on a obtenu un sesquifluorure violet; néanmoins les assertions sur ce sujet sont contradictoires (3). Enfin Wöhler, d'une part, Friedel et Guérin, d'autre part, ont étudié les degrés de combinaison inférieurs de l'azote; les résultats obtenus, de part et d'autre, diffèrent un peu entre eux; quoi qu'il en soit, l'existence d'un azoture TiN, correspondant au sesquioxyde, est établie d'une façon certaine (4).

Ce que l'on connaît depuis plus longtemps que l'existence de ces corps solides, c'est le fait que la réduction de l'acide titanique par voie humide donne une solution d'une moindre teneur en oxygène. Fuchs (5) a obtenu, en faisant bouillir de l'acide titanique avec de l'acide chlorhydrique et du cuivre ou de l'argent, une solution violette; il admet, sans indiquer de chiffres, qu'elle est constituée par du sesquioxyde résultant de la réducduction. Pisani (6) a proposé de réduire l'acide titanique par le zinc et l'acide chlorhydrique pour le séparer quantitativement et le doser. Mais Rammelsberg (7) a affirmé que la solution violette qu'on obtient en traitant les solutions d'acide titanique par le zinc ne renferme qu'un oxyde intermédiaire, auquel il a donné la formule Ti^3O^5, qui concorde avec celle de la substance solide, bleue, de Deville. Par contre, la solution verte, qu'il a obtenue en traitant le titanate de potassium par le zinc et l'acide chlorhydrique, lui a donné des nombres indiquant une réduction à l'état de sesquioxyde. Il résulte de là, en tout cas, qu'on ne pourra employer la méthode de Pisani avant d'en avoir contrôlé l'exactitude; on n'est pas bien fixé au sujet de la couleur qui appartient réellement aux solutions de sesquioxyde.

Par l'oxydation du métal, on n'est pas arrivé davantage à un autre degré de combinaison que le sesquioxyde; Wöhler (8) a cru qu'il avait obtenu une solution incolore de dichlorure en dissolvant du titane dans l'acide chlorhydrique, tandis que Rammelsberg, Weber (9) et Glatzel (10) ont obtenu des solutions violettes qui renfermaient du sesquioxyde. Je présume que le titane de Wöhler était légèrement mélangé de titane; cette

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 20, p. 394.
(2) *Ibid.*, 5e série, t. 8, p. 24.
(3) Voir Gmelin-Kraut, t. 2, 2e partie, p. 23.
(4) Wœhler admet encore Ti^5N^6, mais Friedel et Guérin considèrent cette préparation comme un mélange; Wœlher admet, en outre, comme existant dans les cubes des hauts-fourneaux un azoture Ti^3N^2, correspondant au monoxyde.
(5) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 46, p. 319.
(6) *Comptes rendus*, t. 59, p. 301.
(7) *Jahresbericht für Chemie für*, 1874, p. 280.
(8) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 73, p. 49.
(9) *Poggendorff's Annalen*, t. 120, p. 290.
(10) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 9, p. 1829.

hypothèse a été également indiquée par Merz (1); par l'effet de la présence de ce sodium, il se serait réellement produit une solution de dichlorure (voir plus loin), de sorte que l'observation de Wöhler serait exacte.

Parmi les combinaisons cristallisées du sesquioxyde de titane, Glatzel a obtenu le chlorure et le sulfate, Piccini (2) quelques fluorures doubles que je signale pour ne rien omettre.

Le degré de combinaison le plus bas du titane.

Quand on laisse reposer du chlorure de titane, à la température ordinaire, pendant un jour ou deux, sur une quantité considérable d'amalgame de sodium contenant autant de sodium que possible, la surface de l'amalgame, qui avait d'abord un éclat d'argent, se recouvre d'un précipité noir qui augmente jusqu'à ce que l'amalgame en soit complètement recouvert.

On avait admis jusqu'à présent que le sodium n'agissait pas sur le chlorure de titane (3), même à la température d'ébullition de ce dernier, et l'on avait toujours attribué à des impuretés l'enduit noir qui se forme alors. Cependant le chlorure de titane, même le plus pur, présente cette réaction; quand il contient encore du fer ou du vanadium, ces corps sont séparés par les premières portions d'amalgame; le vanadium toutefois ne se précipite pas facilement, nous l'avons vu dans le chapitre III.

Le sodium métallique, même en menus morceaux, agit beaucoup plus lentement et ne se recouvre rapidement d'enduit noir que quand on distille le chlorure de titane; le produit est le même que quand on emploie l'amalgame. Ce corps est, comme on le verra plus loin, le dichlorure de titane, que Friedel et Guérin ont obtenu très péniblement en faisant réagir l'hydrogène sur le sesquichlorure de titane.

Si on laisse durer très longtemps l'action de l'almagame, il se forme aussi du trichlorure violet; dans un cas où le chlorure de titane avait reposé, pendant environ quatre mois, sur l'amalgame, dans un verre fermé, il s'était formé des quantités considérables d'un produit violet, à côté du produit noir. Le tétrachlorure restant par-dessus était clair et incolore, car les deux chlorures y sont insolubles. Pourquoi ne se produit-il que du dichlorure quand la réaction est de courte durée? Le fait s'explique ainsi : Le produit de la réaction entre le sodium et le tétrachlorure est le dichlorure; mais, lorsqu'on prolonge la réaction, le dichlorure à son tour agit par réduction sur le tétrachlorure qui se trouve au-dessus de lui, de sorte que dès lors il se dépose aussi du trichlorure. Ce dernier, en tout cas, ne se produit point lorsque la réaction ne dure pas longtemps.

Le produit noir de la réaction se dissout dans l'alcool ou dans l'eau, en leur donnant une coloration comprise entre le brun et le brun-rouge; on commence par éliminer l'excès de tétrachlorure en distillant dans un courant d'acide carbonique, et on traite ensuite par l'éther, qui ne dissout pas les chlorures inférieurs, mais qui dissout les derniers restes de tétrachlorure et se colore en jaune.

On filtre pour séparer du mercure la solution brune de dichlorure; elle a une réaction *acide* sur les couleurs végétales et présente un degré de constance inattendu.

En vase clos, elle garde sa coloration pendant un laps de temps indéterminé; à l'air elle s'oxyde, et, au bout de huit jours environ, elle est complètement incolore: le titane s'y trouve dès lors à l'état d'acide titanique. Dans cette oxydation, la solution alcoolique et la solution aqueuse se comportent d'une façon différente : — La première s'oxyde sans laisser de dépôt et forme des produits chlorés organiques; quand on laisse la solution reposer pendant quelque temps et qu'ensuite on la traite par l'eau, on voit s'élever à la surface un corps organique, presque incolore, qui s'est formé aux dépens de l'alcool. La solution aqueuse, au contraire, s'oxyde en déposant de l'acide titanique; mais comme l'autre elle contient encore du titane.

---

(1) *Berichte deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 8, p. 1294.
(2) *Ibid.*, t. 16, p. 3060; t. 18, dans la partie intitulée *Referate*, p. 257.
(3) Gmelin-Kraut, t. 2, 2e partie, p. 20.

Pour éviter complètement les pertes de chlore qui pourraient se produire par passage de ce corps dans l'alcool, j'ai analysé une solution aqueuse de la substance. Comme l'eau dissout aussi le chlorure de sodium qui s'est formé par réaction de l'amalgame de sodium, il fallait déterminer la proportion du chlore, du titane et du sodium entre eux.

La solution, traitée par l'acide nitrique, était incolore; je l'ai traitée par un excès d'ammoniaque, j'ai filtré pour séparer l'acide titanique formé et dans la liqueur filtrée j'ai dosé le chlore sous forme de chlorure d'argent.

Deux expériences m'ont donné une moyenne de 5,015 pour 100 de TiO^2, laquelle résulte de 5,04 et de 4,99 pour 100; une expérience unique a accusé 9,614 pour 100 de chlore. D'autre part, j'ai évaporé à sec et calciné une partie de la solution; les 15 gr. 6 de solution employés pour cette opération ont laissé un résidu solide représentant 13,65 pour 100.

Ce résidu se composait d'acide titanique et de chlorure de sodium, car toutes les combinaisons du titane se transforment en acide titanique quand on les calcine à l'air. Retranchons-en la quantité trouvée d'acide titanique, 13,65 — 5,015 = 8,635; le chlorure de sodium restant constitue donc 8,635 pour 100; le chlore en combinaison avec le sodium formerait donc 5,24 pour 100, et il en resterait 4,37 pour 100 sous forme de chlorure de titane. Le calcul, effectué d'après la quantité d'acide titanique trouvée plus haut, donne en moyenne 3,01 de titane pour 100. Si l'on divise les nombres 4,37 de chlore et 3,01 de titane pour 100 par les poids atomiques correspondants 35,5 et 48,0, on obtient les nombres 0,1232 et 0,6269 qui sont entre eux dans le rapport de

$$1 : 1,965,$$

tandis qu'on trouve, pour la combinaison $TiCl^2$, la proportion 1 : 2. Une seconde analyse, celle-ci évidemment entachée d'erreur, a donné une proportion de

$$1 : 2,174.$$

Il est donc incontestable que dans la réduction ci-dessus, par l'amalgame de sodium, le chlorure de titane a produit le dichlorure.

Ce qui doit surprendre tout d'abord, c'est que les propriétés du dichlorure ainsi obtenu ne concordent pas avec celles indiquées par Friedel et Guérin. D'après ces auteurs, qui l'ont obtenu en faisant passer de l'hydrogène sur le sesquichlorure chauffé au rouge, la dissolution dans l'alcool et dans l'eau se produit avec dégagement d'hydrogène; de plus, ils annoncent que le liquide ainsi formé est jaunâtre. C'est l'aspect que prenaient mes solutions brunes quand elles étaient déjà fortement oxydées ou très étendues.

Ce qui corrobore cette analogie, c'est que leur liquide donnait avec l'ammoniaque un précipité bleu-noir; or cette couleur est, comme je le développerai plus tard, celle des précipités que donnent les solutions de sesquioxyde de titane ou de combinaisons de titane plus oxygénées encore.

Mes solutions étaient précipitées par l'ammoniaque en noir pur ou en noir foncé. Pour expliquer ces différences, je ferai remarquer que la préparation de Friedel et Guérin était, d'après eux-mêmes, très difficile à obtenir exempte d'un mélange ou d'oxychlorure ou de sesquichlorure, selon que l'on avait chauffé ou trop ou trop peu. Ces deux impuretés sont évitées ici.

Friedel et Guérin annoncent, en outre, que le dichlorure formé à chaud absorbe de l'hydrogène pendant le refroidissement; c'est pour cela qu'ils faisaient passer un courant d'acide carbonique; peut-être ce dernier gaz ne refoulait-il pas complètement l'hydrogène. Il est possible enfin que, lors de la réaction du sodium, il se forme un sel double de dichlorure de titane et de chlorure de sodium, ou un mélange très intime des deux produits, mélange qui, pendant la dissolution, empêcherait le chlorure de titane de s'oxyder.

La solution préparée et analysée de la manière que j'ai indiquée présentait les propriétés suivantes :

Quand on la mélange avec une solution de sulfocyanure de potassium, elle ne change pas de couleur; si l'on ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique et d'éther et si l'on remue vivement, le liquide qui monte à la surface est incolore, tandis que l'éther se colore en brun foncé. Cette réaction est aussi sensible que caractéristique ; aucun autre degré de combinaison du titane ne la donne.

La solution, étendue de beaucoup d'eau, devient jaunâtre, puis incolore; mais, même à ce degré de dilution, elle donne encore la réaction par l'éther.

En présence du sulfocyanure de potassium, le liquide prend alors une coloration jaune faible et l'éther également ne prend qu'une coloration jaune. Mais par le repos il s'évapore et la couche concentrée qui se forme présente avec une grande netteté la coloration brun-rouge foncé.

Si l'on évapore la solution au bain-marie jusqu'à siccité, elle s'oxyde partiellement en laissant déposer de l'acide titanique, mais une autre partie forme une masse brunâtre, non siccative, qui, reprise par l'eau, donne encore magnifiquement la réaction par l'éther; il est donc resté une portion de dichlorure que l'évaporation elle-même n'a pas décomposée.

La stabilité de cette solution est à peu près comparable à celle des solutions des ferrosels; en tout cas, elle est plus grande que celle de beaucoup d'autres solutions à des degrés de combinaison inférieurs.

Cette solution est facilement oxydée par l'acide nitrique, le permanganate de potassium et l'eau bromée.

L'ammoniaque, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins, le sulfure d'ammonium en précipitent un *hydroxydule de titane*, d'un noir foncé. Celui-ci se dissout dans les acides concentrés et les colore en brun, dans les acides étendus et les colore en jaune. Par le repos à l'air, il s'oxyde et se transforme en acide titanique, en devenant bleu, puis blanc ; néanmoins il se transforme plus lentement que l'hydroxyde d'un noir bleu, précipité des solutions des sels de sesquioxyde. Une couche d'éther par-dessus retarde notablement l'oxydation.

Le cyanure de potassium donne également un précipité noir; ce précipité paraît plus stable que l'hydroxyde.

Le phosphate de sodium donne un précipité bleu noir de *phosphate d'oxydule de titane.*

L'oxalate de sodium donne un précipité brun-vert qui se redissout dans un excès de réactif en donnant une coloration d'un brun-rouge foncé. L'acétate de sodium donne un précipité d'un noir vert qui se dissout dans un excès de réactif en produisant une coloration d'un brun pur.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité brun foncé.

Le ferrocyanure, un précipité brun-rouge clair.

Le molybdate d'ammonium, un précipité brun foncé.

Le succinate de sodium, un précipité noir vert.

L'acide tannique donne une solution d'un rouge-brun très foncé, mais pas de précipité.

Tous ces précipités s'oxydent quand on les abandonne en présence de l'air et finissent par devenir blancs, mais seulement au bout d'un long laps de temps; cela n'empêche pas qu'on ne puisse dessécher l'un ou l'autre de ces précipités dans un courant gazeux indifférent et le rendre ainsi accessible à l'analyse.

Ces expériences exigent des appareils particuliers et ne valent la peine d'être exécutées que si l'on se livre en même temps à l'étude de combinaisons analogues d'autres éléments, celles, par exemple, du groupe du chrome. Il n'est pas besoin de faire d'autres expériences pour être certain du degré de combinaison auquel appartiennent ces corps, car ils se sont produits par précipitation immédiate et rapide dans la solution contenant du dichlorure de titane, que l'on pouvait constater par l'analyse.

Précédemment (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 234, p. 285), j'ai démontré que l'*hydrogène sulfuré* lui-même est capable de réduire le tétrachlorure de titane à l'état de dichlorure; je rappelle encore une fois ce fait.

Il faut mentionner enfin que l'on a recommandé comme méthode de préparation du titane métallique la réaction du sodium métallique sur le chlorure de titane, dans un tube de verre scellé, à 130° environ (1).

En répétant cette expérience, j'ai, comme on pouvait le prévoir, constaté dans le produit de la réaction, après l'élimination de l'excès de tétrachlorure, une abondante quantité de dichlorure de titane, et j'ai pu extraire ce dichlorure par l'alcool. Les tubes dans lesquels on fait des expériences avec ces substances se brisent facilement, ce qui doit avoir pour cause une réaction sur le verre. Ce procédé, même s'il fournissait un peu de titane, ce dont je doute provisoirement, ne serait pas bon pour préparer du titane exempt de chlorure.

3° *Sur la réduction des solutions de titane.*

J'ai dit plus haut que, quand la réaction est trop prolongée, il peut se mélanger du trichlorure violet au dichlorure. Les solutions dans l'alcool et dans l'eau sont alors d'un brun vert, au lieu d'être d'un rouge-brun pur. Néanmoins, si on les mélange avec une nouvelle portion d'amalgame de sodium, la couleur verte disparaît et le liquide devient brun. Il en résulte que l'amalgame de sodium est capable de réduire même la solution aqueuse de trichlorure de titane; en outre, que ce dernier se dissout dans l'eau et l'alcool et les colore en vert, du moins dans ces circonstances. Jusqu'à présent, on n'avait pas annoncé que le trichlorure de titane fût soluble dans l'alcool, mais on avait dit qu'il était soluble dans l'eau et qu'il la colorait en violet. D'autre part, selon Glatzel (2), le trichlorure aqueux est vert, mais il se dissout dans l'eau, qu'il colore en violet; et le sesquisulfure donne, avec l'acide nitrique concentré et froid, une solution d'un beau vert (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 234, p. 291).

Il faut, en outre, rappeler que Rammelsberg a obtenu, au moyen du fluorure double de titane et de potassium, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique une solution verte qui a donné des nombres convenant au sesquioxyde. De tout cela on peut conclure que le titane à ce degré de combinaison présente une coloration violette ou verte, selon les circonstances dans lesquelles il se produit. Cette conclusion est d'autant plus intéressante que l'on a déjà fait depuis longtemps la même observation à propos des sels d'oxyde de chrome et que j'ai rendu vraisemblable l'existence du même fait pour les sels de sesquioxyde de molybdène (3).

Ce degré de combinaison présente peut-être le même phénomène pour d'autres éléments encore.

Ces observations suggéraient l'idée de préparer par réduction les solutions d'autres degrés de combinaison inférieurs du titane et de comparer les réactions de ces derniers avec celles du dichlorure.

La réaction du zinc ne convient pas pour ces expériences, parce que le sel de zinc auquel elle donne naissance empêche les réactions. Je me suis borné à constater que la transformation précédente de la solution brun-vert en une solution brun pur se produit aussi avec le zinc et l'acide chlorhydrique, mais que ni la solution violette que donnent les solutions, et qui, d'après Rammelsberg, contient Ti^3O^5, ni la solution verte que donne le fluorure double de titane et de potassium (avec le zinc et l'acide chlorhydrique) ne fournissaient la réaction par l'éther et le sulfocyanure; d'après ces expériences, elles ne contenaient pas de dichlorure. Le zinc peut donc, en solution acide, réduire à l'état de monoxyde les solutions de sel de sesquioxyde, mais non les solutions de sel de

(1) Robinson et Hutchins, *American chemical Journal*, t. 6, p. 74.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 9, p. 1830.
(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 222, p. 157.

dioxyde. Ce fait est important, parce qu'ici également il s'agit de savoir de quel degré de combinaison on part, lors du traitement par le zinc, et que cette constatation donnerait lieu de rechercher si, de même pour le molybdène et pour le tungstène, on obtiendrait une réduction plus profonde en partant des combinaisons de dioxyde au lieu de partir des combinaisons de trioxyde.

Pour le titane, j'ai donc fait réagir sur diverses solutions de l'*amalgame de sodium* au lieu de zinc. Voici ce que j'ai constaté :

Si l'on verse du *chlorure de titane dans l'acide chlorhydrique* et si l'on ajoute de l'amalgame de sodium, le tout dans un matras à soupape, il commence par se produire une réaction très violente; mais cette réaction ne tarde pas à se modérer, de sorte que pour finir on peut chauffer encore. Il se dépose une poudre violette de trichlorure de titane, laquelle est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique; cet acide n'est plus que faiblement violet. Lorsque j'ai ajouté de l'eau, la poudre s'est dissoute en produisant une coloration violette et elle a donné la réaction par l'éther; mais les précipitations ont présenté de notables différences. Ce qui s'était déposé était donc principalement du trichlorure; mais dans la solution, la réduction avait progressé partiellement jusqu'à formation de dichlorure.

Si l'on réduit par l'amalgame de sodium et l'acide chlorhydrique une solution de *fluorure double de titane et de potassium*, la nature du produit que l'on obtient dépend entièrement des proportions de ces corps.

Une solution qui n'est pas trop étendue et qui renferme assez d'acide chlorhydrique devient d'un beau vert lorsqu'on ajoute peu à peu l'amalgame, comme la solution que Rammelsberg a obtenue au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Ce liquide vert donne absolument les mêmes précipitations que le liquide violet préparé au moyen du chlorure de titane par l'acide chlorhydrique, sauf toutefois la réaction par l'éther; mais c'est la seule qu'il ne présente point. L'amalgame, dans ces conditions, n'a donc réduit le fluorure double que jusqu'à formation de sesquioxyde. En outre, l'identité des réactions obtenues avec les deux liquides fournit une nouvelle preuve de la double coloration, l'une violette et l'autre verte, qui appartient aux solutions de sesquioxyde.

Mais cette solution verte se décolore quand on ajoute une plus grande quantité d'amalgame de sodium, et elle donne alors parfaitement la réaction par l'éther; il y a donc eu réduction jusqu'à formation de monoxyde. Si l'on pousse encore plus loin la réaction de l'amalgame de sodium, l'acide est consommé par l'agent réducteur et il se précipite de l'hydroxydule noir de titane. On sépare ce dernier par le filtre; le liquide filtré est incolore et ne contient plus de titane; mais le précipité noir se redissout dans les acides et donne la réaction par l'éther. L'amalgame de sodium a donc fini par réduire le fluorure double de titane et de potassium en formant du monohydroxyde de titane.

Si, dès le début, on prend trop peu d'acide chlorhydrique et beaucoup d'eau pour réduire le fluorure double, l'acide est consommé avant que la formation du monoxyde ne soit complètement réalisée; on obtient alors un précipité d'hydroxyde qui est noir et qui se redissout en violet dans les acides; c'est, par conséquent, du sesquihydroxyde. Il se produit, du reste, un peu de dichlorure, car le liquide donne la réaction par l'éther. Le sesquihydroxyde d'un noir bleu, ainsi que ses solutions, s'oxydent bien plus facilement que les combinaisons de monoxyde, et au bout de peu de temps déjà elles sont précipitées en blanc par les réactifs (dioxyde de titane).

Je n'ai pas pu obtenir, au moyen de l'amalgame de sodium, une solution contenant Ti^3O^5, c'est-à-dire correspondant à la solution que Rammelsberg a préparée au moyen du zinc.

De ces expériences, il résulte que l'amalgame de sodium, à titre d'agent réducteur, permet d'obtenir des réactions qui ne sont pas influencées par les solutions de sodium, mais ne convient pas pour des expériences quantitatives. Il faudrait, du moins, commencer par étudier exactement les conditions dans lesquelles il ne se produit qu'un degré d'oxydation déterminé.

Voici, pour terminer cet examen, le tableau de quelques propriétés des chlorures et

les réactions des solutions, telles que je les ai trouvées pour les trois principaux degrés de combinaison du titane :

	$TiCl^2$	$TiCl^3$	$TiCl^4$
Solubilité dans :			
L'eau	Facile (solution brune)	Facile (solution violette ou verte)	Facile (solution incolore).
L'alcool	Idem	Idem	Idem.
L'éther	Nulle	Nulle	Solution jaune.
L'acide chlorhydrique	Difficile	Difficile	Facile.

Réactions des solutions de titane.

	DIOXYDE. (Tétrachlorure versé dans l'alcool et additionné d'eau.) Incolore.	SESQUIOXYDE. 1° Solution violette, fournie par le chlorure de titane dans l'acide chlorhydrique; 2° solution violette produite par le fluorure double de titane et de potassium avec l'acide chlorhydrique. Ces deux solutions avec amalgame de sodium.	MONOXYDE. (Tétrachlorure avec amalgame de sodium, puis repris par l'eau.) Rouge brun.
L'éther réagit en	.....	.....	brun.
L'ammoniaque	blanc	noir bleu	noir.
Le phosphate de sodium	blanc	blanc bleuâtre	noir bleu.
L'oxalate	blanc	solution brun jaune	brun vert, solution brun rouge dans un excès de réactif.
L'acétate	blanc	.....	noir vert, solution brune.
Le ferrocyanure de potassium	jaune rouge clair	rouge brun clair	brun foncé.
Le ferricyanure de potassium	jaune	brun café	brun rouge clair.
Le molybdate d'ammonium	blanc	noir vert	brun foncé.
Le succinate de sodium	blanc	bleu gris	noir vert.
L'acide tannique	précipité orangé	solution jaune brun	solution brun rouge foncé.

Il serait très intéressant, pour compléter ces résultats, d'étudier la réaction de l'amalgame de sodium sur le *chlorure de silicium*, qui peut-être se comporterait comme le chlorure de titane.

4° *Réduction de l'acide titanique.*

Au début de ces recherches, j'avais pensé, comme je l'ai dit dans l'introduction, que la réduction de l'acide titanique par l'hydrogène conduirait peut-être à la détermination du poids atomique, car Ebelmen dit avoir obtenu, par ce procédé, du sesquioxyde noir. Seulement cette réduction, contrairement à celle du disulfure de titane, est une des plus difficiles de la chimie minérale; le dioxyde de titane se montre incomparablement plus stable.

A basse température, ou quand l'hydrogène n'est pas absolument sec, l'acide titanique est à peine attaqué. Il ne fait que prendre une coloration grise, quasi métallique, et la balance accuse à peine une diminution de poids; même quand l'acide titanique a déjà

pris une coloration noirâtre, la diminution d'oxygène est à peu près insensible à la balance : Henri Rose l'avait déjà observé. J'ai obtenu de hautes températures en chauffant dans un tube de porcelaine, au moyen d'un fourneau en argile réfractaire, et dans un tube de platine comme celui qui avait servi à la réduction du sulfure de titane, ce tube de platine étant chauffé au moyen de la grille à analyse. La température qu'on obtient par ce dernier moyen est certainement *la plus élevée* des deux, quand on chauffe le tube directement au moyen des flammes; aussi est-ce avec elle que j'ai obtenu les meilleurs résultats. Avec une bonne grille, le tube de platine devient rouge *clair*.

L'acide titanique a perdu de son poids une fois 6.43 pour 100, une autre fois 6.39, une autre enfin 7.12 pour 100, tandis que, pour la réduction à l'état de sesquioxyde, il faut, d'après le calcul, 10 pour 100.

Le produit obtenu était d'un bleu indigo foncé, presque noir; il s'est dissous en petite quantité dans l'acide sulfurique concentré, auquel il a donné une coloration bleu foncé. L'acide fluorhydrique le dissout à chaud. A part ces exceptions, il est insoluble dans les acides. Il est également insoluble dans les alcalis.

Chauffé à l'air, il devient incandescent et s'oxyde très facilement en formant de l'acide titanique. L'humidité ou l'oxygène ne l'oxydent pas à la température ordinaire, car il ne présente pas d'augmentation de poids après avoir été humecté, puis desséché à 100°. Il est très singulier que, dans aucune expérience de réoxydation, je n'aie pu, malgré l'emploi d'une très forte chaleur, récupérer tout l'oxygène manquant.

Dans quatre expériences, les préparations ont absorbé :

5.14, puis 4.97, puis 5.10, puis 5.54 d'oxygène pour 100 de l'acide titanique obtenu.

Par conséquent, la moyenne de l'augmentation d'oxygène est 5.19 pour 100, tandis que la moyenne de la diminution est 6.65 pour 100. Néanmoins, le résultat obtenu en dernier lieu, au moyen de très grandes précautions, 5.54, mérite certainement d'être préféré à la moyenne. Dans ce cas aussi, du reste, il y a une différence de plus de 1 pour 100 entre les deux séries d'expériences.

Or on ne peut trouver de cause d'erreur dans la réoxydation, car le produit, même humide, ne s'oxyde pas à froid; par conséquent, il ne peut pas avoir déjà absorbé de l'oxygène avant la pesée. Par contre, il est parfaitement possible que, dans la réduction, il y ait eu entraînement d'acide titanique par le fort courant d'hydrogène qu'on a fait passer pendant des heures entières. L'acide silicique à l'état sec est, on le sait, une poudre si fine qu'elle possède à un haut degré la propriété d'être entraînée par un courant gazeux, et, comme l'acide titanique dont je me suis servi, acide qui s'était déposé à l'état d'acide métatitanique est, à l'état sec, une poudre très meuble, cette hypothèse a pour elle une très grande vraisemblance.

Ainsi s'explique la différence des nombres, et, comme les préparations avaient été chauffées dans le courant d'hydrogène durant un nombre d'heures qui n'était pas très différent (1), les résultats de la réduction pouvaient être à peu près constants, malgré la diminution mécanique de la quantité.

Le produit bleu contient donc, pour 100, environ 5.54 d'oxygène en moins que l'acide titanique; en conséquence, il n'a pas la formule Ti^3O^5, mais Ti^7O^{12}; la première exige comme diminution d'oxygène 6.66 pour 100, la seconde 5.71 pour 100. Le meilleur nombre obtenu lors de la réoxydation ne diffère de 5.71 que de 0.17; la moyenne en diffère de 0.52; le meilleur résultat de l'oxydation présente, par rapport à 6.66, une différence de 0.46 *en trop*, différence dont on ne peut trouver d'autre cause que l'entraînement de l'acide titanique, tandis que la difficulté de cette opération explique facilement une insuffisance de réduction.

La formule Ti^7O^{12} paraît, au premier abord, la plus compliquée, mais elle est la plus rationnelle pour un oxyde intermédiaire entre le dioxyde et le sesquioxyde de

(1) A plusieurs reprises, entre lesquelles on remuait la substance dans la nacelle, avec une spatule de platine, que l'on essuyait ensuite soigneusement au moyen d'une barbe de plume.

titane. Ti^3O^5 est formé simplement par l'addition de deux molécules; Ti^7O^{12}, au contraire, est l'anhydride d'une combinaison de l'acide orthotitanique $Ti(OH)^4$ avec le sesquioxyde $Ti(OH)^3$, d'où résulte par saturation réciproque $(TiO^4)^3Ti^4 = Ti^7O^{12}$. Cette formule n'a donc pas seulement l'avantage de s'appuyer sur l'analyse, mais elle représente une combinaison des oxydes théoriquement plus vraisemblable.

Ces considérations me semblent infirmer la méthode de préparation du sesquioxyde de titane indiquée par Ebelmen; car, indépendamment de moi, il y a encore trois autres chimistes qui n'ont pu retrouver son résultat. Deville, comme je l'ai déjà mentionné, a obtenu, au moyen de l'acide titanique, par l'acide chlorhydrique, dans une atmosphère réductrice, le corps bleu cristallisé; je ne puis pas affirmer que ce corps ait aussi la formule Ti^7O^{12}, ce qui cependant serait très vraisemblable, car, ici, l'acide chlorhydrique ne peut guère agir que comme agent de cristallisation.

Friedel et Guérin, en traitant l'acide titanique par l'hydrogène, dans le tube de porcelaine, au feu de charbon, ont obtenu une masse bleu gris dont la teneur en oxygène était de 4.8 à 5 pour 100 inférieure à celle de l'acide titanique. Thorpe (1) enfin n'a obtenu, même aux températures les plus élevées, qu'une perte de 3.6 pour 100. Il faudrait donc supposer qu'Ebelmen ait eu le moyen d'atteindre des températures plus élevées encore, températures qu'il a, du reste, employées dans d'autres recherches (2). Seulement il est très contestable que, dans les conditions décrites par lui, on puisse exécuter une réduction par le courant d'hydrogène, et qu'il n'eût pas mentionné expressément cette circonstance particulière. Du reste, *ses* résultats ne concordent guère qu'approximativement avec ceux qu'exigerait le sesquioxyde. La diminution d'oxygène est de 9 à 9.27 pour 100, tandis que pour Ti^2O^3 le calcul indique 10 pour 100. Ebelmen n'a *pas publié* d'expériences de réoxydation; cependant ces expériences sont les plus décisives, parce qu'elles n'impliquent pas de causes d'erreurs.

Les résultats ne permettent donc pas d'infirmer l'hypothèse d'après laquelle la cause de la diminution exagérée pendant la réduction serait un entraînement mécanique d'acide titanique. Ce qui demeure surprenant, d'autre part, c'est qu'Ebelmen décrit ce produit de réduction comme étant noir, et ajoute que ce produit se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en violet et ne s'oxyde *que difficilement* quand on le chauffe à l'air. Les deux premières assertions s'expliquent, car Ti^7O^{12} a une couleur d'un bleu si foncé qu'il est facile de la prendre pour noire; je n'ai jamais pu obtenir de solution violette dans l'acide sulfurique, mais une solution très faiblement bleuâtre.

Ce qui reste inexpliqué c'est la différence lors de l'oxydation, Ti^7O^{12} devenant incandescent avec une très grande facilité; je ne puis qu'exprimer une supposition : peut-être l'acide titanique d'Ebelmen, précipité par l'ammoniaque, retenait-il une grande quantité de ce réactif (voir chapitre II), et il se serait formé de l'azoture de titane, lequel ne s'oxyde qu'à une température très élevée; cette circonstance aurait augmenté la diminution de poids, car, lorsque des combinaisons oxygénées se transforment en combinaisons azotées, il y a toujours une forte diminution de poids, à cause de la trivalence de ce dernier corps. Il va de soi que l'on ne peut rien dire de certain sur des expériences faites depuis si longtemps; seulement il faudrait supprimer cette indication des traités de chimie, car l'expérience a été répétée quatre fois et chaque fois avec un résultat négatif.

Les résultats obtenus dans ce second mémoire peuvent se résumer dans les propositions suivantes :

1° Le rutile de Saint-Yrieix et de Norvège contient un peu de vanadium; on trouvera vraisemblablement ce métal aussi dans d'autres espèces de rutile;

2° Ce vanadium passe dans l'acide titanique, il reste même quand on purifie ce dernier; aussi faut-il y prendre garde, lorsqu'on veut préparer de l'acide pur;

3° La combinaison qui adhère au chlorure de titane en le colorant en jaune et dont

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1885, p. 114.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 33, p. 35.

il est si difficile de le débarrasser n'est pas du chlorure de fer, mais de l'oxychlorure de vanadium;

4° L'hydrate d'acide titanique pur se présente sous une modification gélatineuse;

5° Le tétrachlorure de titane est réduit à l'état de dichlorure par l'amalgame de sodium, à la température ordinaire; il l'est également par l'hydrogène sulfuré;

6° Le dichlorure de titane se dissout dans l'alcool et dans l'eau et les colore en brun foncé; cette solution, relativement stable, est précipitée par les réactifs en formant des combinaisons de monoxyde de titane;

7° Le sulfocyanure de potassium avec l'éther donne une réaction très caractéristique pour ce degré de combinaison;

8° Les solutions des combinaisons de sesquioxyde possèdent, selon les circonstances, une double couleur, elles sont violettes ou vertes;

9° La réaction de l'hydrogène sur l'acide titanique ne constitue pas une méthode de préparation pour le sesquioxyde de titane; il se produit une combinaison bleu foncé, qui possède la formule Ti^7O^{12} et non Ti^3O^5.

Les faits décrits dans les deux mémoires sur le titane font paraître le caractère général des degrés de combinaison du titane sous un tout autre jour que celui sous lequel on avait l'habitude de les voir jusqu'à présent. Dressons le tableau des combinaisons anhydres du titane, préparées maintenant, nous obtenons les séries suivantes :

TiO^2	TiS^2	$TiCl^4$	$TiFl^4$	Ti^3N^4
Ti^7O^{12}	—	—	—	—
Ti^2O^3	Ti^2S^3	$TiCl^3$	$TiFl^3$	TiN
—	TiS	$TiCl^2$	—	—

On le voit, la découverte du corps si nettement caractérisé, TiS, a notablement déplacé le point de vue d'ensemble, car jusqu'alors on avait considéré le degré de combinaison correspondant au sesquioxyde comme le plus important, à côté du degré de combinaison ordinaire, et, pour ce qui concerne le degré de combinaison inférieur, on ne connaissait qu'un chlorure instable.

Le corps TiS apparaît dans les solutions de combinaisons au degré inférieur, dont les propriétés n'ont été étudiées qu'imparfaitement; la solution de dichlorure, récemment obtenue, donne des réactions excessivement caractéristiques et originales, et l'on arrive à concevoir autrement les degrés de combinaison du titane.

On avait jusqu'à présent considéré le degré de l'acide titanique comme étant presque exclusivement normal et l'on avait mentionné accessoirement quelques combinaisons de sesquioxyde; il faut maintenant considérer le degré supérieur et le degré inférieur comme les plus caractéristiques et regarder comme moins important le sesquioxyde qui vient s'insérer entre eux; car, dans les deux cas où l'on a pu faire cette observation jusqu'à présent, le degré de combinaison inférieur s'est montré plus stable que le degré moyen : TiS a été plus stable que Ti^2S^3 et l'hydroxydule plus que l'hydroxyde. TiS est plus difficilement dissous par l'acide fluorhydrique et par l'eau régale que Ti^2S^3 (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 234, p. 297), et le précipité d'hydroxyde noir, que les alcalis précipitent des solutions de dichlorure, s'oxyde plus difficilement à l'air que le sesquihydroxyde noir bleu; les solutions correspondantes dans les acides se comportent de même.

Il y a donc lieu de prévoir que le corps anhydre, TiO, sera également plus stable que Ti^2O^3; la difficulté, comme pour la plupart de ces combinaisons inférieures, ne consiste donc qu'à trouver une méthode de préparation au moyen des corps stables du degré ordinaire.

Si maintenant l'on considère les trois degrés dans les rapports qu'ils ont les uns avec les autres, on trouve qu'il n'y a pas un degré *unique* qui soit le plus stable pour *toutes* les combinaisons, loin de là. TiS, il est vrai, n'est pas seulement plus stable que Ti^2S^3;

il est aussi plus stable que TiS^2, et en conséquence TiS est, parmi les sulfures, la forme sous laquelle le titane et le soufre se combinent le plus solidement.

Mais, pour les combinaisons azotées, cette forme est incontestablement l'acide titanique TiO^2; pour les nitrites et pour les chlorures, il est possible que ce soit TiN et $TiCl^3$. Des différences analogues et des propriétés inattendues de combinaisons inférieures se révéleront d'elles-mêmes, aussitôt que l'on considérera tous les degrés comme étant *à priori* également autorisés les uns par rapport aux autres.

Quant à préparer un nombre de degrés de combinaisons aussi grand que possible et à en déterminer la stabilité, il me semble que, pour accomplir cette tâche, il est nécessaire avant tout de se livrer à l'étude des éléments qui ne sont pas encore exactement connus, car ce n'est qu'après avoir ainsi préparé le terrain que l'on pourra s'y appuyer pour comparer rationnellement les éléments d'un groupe et ceux des différents groupes eux-mêmes entre eux. Dans le groupe du silicium, il est encore complètement impossible d'établir une comparaison analogue à celle que j'ai commencée précédemment pour le groupe du chrome (1), car pour le silicium, le zirconium et le thorium, les degrés de combinaison inférieurs ont été très insuffisamment étudiés, il est encore douteux que l'on ait le droit de mettre le cérium dans ce groupe; d'autre part, le caractère de l'étain et celui du plomb sont trop différents pour qu'une comparaison eût, maintenant du moins, quelque valeur. Trop fréquemment déjà, il est arrivé précisément pour les éléments *rares*, que l'on ait avantagé outre mesure précisément le degré de combinaison le plus stable et le plus facile à préparer; dès qu'on en avait préparé les sels cristallisables, on croyait connaître suffisamment les propriétés chimiques de l'élément.

La cristallisabilité, à vrai dire, fait souvent défaut pour les degrés de combinaisons inférieurs, mais on ne peut invoquer cette absence comme motivant une infériorité dans l'importance; si l'on peut prouver autrement que la substance est homogène, ce qui naturellement est indispensable, on n'a pas à s'en méfier, même dans le cas où elle ne cristallise pas. Ce qui pourra surtout avancer notre connaissance des degrés de combinaison inférieurs, c'est surtout l'étude des corps qui se forment par voie sèche et en l'absence de l'oxygène; ce ne seront point des tentatives pour faire cristalliser des corps en solution. En poussant plus loin la connaissance des degrés de combinaison inférieurs, on renoncera de plus en plus à ne considérer que les degrés de combinaison les plus faciles à préparer et l'on constatera que, comme pour le titane, sinon plus souvent, il s'en faut de beaucoup qu'il existe un degré *unique*, ayant la propriété d'être le plus stable pour toutes les combinaisons. Ce n'est que par des comparaisons de ce genre que l'on pourra apprécier exactement le caractère général d'un élément.

SUR LA PURIFICATION DE L'EAU

Par W. Anderson, Membre de la Société des Ingénieurs civils de Londres.

On sait depuis trente ans que le fer a la propriété d'enlever aux eaux impures la matière colorante et les souillures organiques. En 1857, le docteur Medlock prit une patente pour purifier l'eau en mettant du fer en suspension dans les récipients qui la contenaient, mais on n'obtint de résultats pratiques du procédé que lorsque le professeur G. Bischof en fit l'application, il y a dix-huit ans, en imaginant le filtre domestique qui jouit aujourd'hui d'une grande réputation bien méritée. Dans ces filtres, l'eau, après une sommaire filtration préliminaire, passe à travers une couche de fer à grains grossièrement granuleux, puis à travers une autre de peroxyde de manganèse natif et finalement à travers un lit de sable à filtrer.

En appliquant le fer à la purification de l'eau sur une grande échelle, le professeur Bischof adopte un arrangement différent. L'eau passe d'abord à travers une couche fil-

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. 222, p. 142.

trante de sable ordinaire, où elle se débarrasse de ses impuretés mécaniques, puis elle traverse un lit composé d'un mélange de trois parties mesurées de gravier grossier pour une partie de fer granulé, et finit par couler à travers un filtre ordinaire de sable. Une réaction chimique a lieu dans la couche de gravier et de fer. Le fer est lentement dissous par l'eau par l'effet de l'action combinée de l'oxygène libre et de l'acide carbonique qui se trouvent toujours, en quantités variables, dans les eaux naturelles. Le carbonate de fer et les oxydes faiblement hydratés du métal deviennent fortement oxydés aux dépens de l'oxygène libre de l'eau, ou de celui que ces corps prennent à l'air après le passage de l'eau à travers le mélange de fer et de gravier. Je n'essayerai pas de déterminer la nature précise de l'action purifiante, mais il est de fait que le fer se dissout dans l'eau dans la proportion d'environ 0,648 milligrammes par 4 lit. 54, et que, pendant cette opération et le dépôt consécutif, il se produit un effet puissant sur les matières organiques tenues en solution.

Le système du professeur Bischof fut longtemps pratiqué sur une grande échelle dans les établissements pour la distribution des eaux d'Anvers, où il donna les résultats les plus satisfaisants d'épuration; mais la rivière Nèthe, qui fournit l'eau, est une source grandement polluée, et le fer avait, par conséquent, à opérer d'une manière anormale, de sorte que les couches supérieures du mélange de gravier et de fer se trouvaient comparativement très vite engorgées par les impuretés dissoutes qui se séparent de l'eau.

L'aspect qu'offrent les filtres à fer est vraiment curieux. Tout ce qu'on peut voir de dessus, lorsque l'eau est partie, c'est une surface ordinaire de filtre à sable qui doit être nettoyé de la manière ordinaire environ tous les quinze jours. Si l'on fouille dans le sable, on ne découvre de changement que lorsque la bêche pénètre à quelques millimètres du mélange de fer, où la décoloration commence à se montrer et continue d'augmenter jusqu'à ce qu'on arrive à la couche de fer. Sur une épaisseur de 15 à 20 millimètres, les particules de fer et de gravier forment une bouillie serrée et épaisse, mélangée avec une substance vaseuse, rougeâtre, qui est le produit de l'action chimique du fer. Plus bas, le mélange est d'un noir intense et ne semble pas avoir subi de changement pendant les quatre années que les filtres ont fonctionné. Il faut enlever et laver environ tous les six mois les 15 millimètres supérieurs du mélange de fer, et l'on n'a jamais éprouvé de difficulté provenant de la prise de la masse. Il est très probable qu'on aurait eu moins d'inconvénients et de dépense avec de l'eau plus pure qui n'aurait pas donné l'énorme dépôt de matière vaseuse, et je crois, que pour les installations domestiques et de dimensions modérées, le système du professeur Bischof est encore le meilleur qui soit connu.

Le fonctionnement des filtres à Anvers démontre d'une façon concluante qu'une véritable action chimique a lieu, parce que l'eau, avant d'atteindre le fer, a subi douze heures de dépôt et de filtration ordinaire à travers une épaisseur de 60 centimètres de sable et qu'elle a dû être débarrassée, par conséquent, de toutes les impuretés mécaniques dont le sable s'empare. Cependant, les impuretés qui restent suffisent, lorsqu'elles sont actionnées par le fer, à occasionner l'engorgement complet d'un mélange très perméable de gravier et de fer, beaucoup trop grossier pour agir comme filtre, et qui, dans le fait, permet à l'eau d'arriver sur les filtres de sable dans un état boueux qu'elle doit avoir acquis dans son voyage.

La filtration ne se fait pas aussi rapidement que le faisaient espérer les expériences préliminaires. On avait pensé que l'eau pourrait être purifiée à raison de 680 litres par 928 centimètres carrés en vingt-quatre heures. Toutefois, il ne faut compter, en réalité, que sur la moitié environ de ce résultat. Pour les petites installations et avec de l'eau assez propre, il est bon, je crois, que les filtres de sable et de fer aient chacun une surface assez étendue pour que la filtration s'opère à raison de 363 litres par 928 centimètres carrés en vingt-quatre heures.

Il faut que l'eau, à mesure qu'elle vient des filtres de fer, tombe en mince cascade ou jet sphérique dans le filtre de sable, de manière à présenter une surface aussi large que possible au contact de l'air. Il est difficile d'enlever à certaines eaux le goût et l'odeur

faibles de marécage qu'elles ont; mais, dans ces cas, on a trouvé avantageux d'injecter un volume considérable d'air dans l'eau après son traitement, au moyen de tuyaux percés de trous, et cette méthode est aussi efficace pour hâter le dépôt du fer lorsqu'on n'a pas un espace suffisant pour donner le temps de l'aération naturelle. La hauteur au-dessus du sable doit être telle que l'eau coulant dans la capacité mette quatre heures environ avant d'atteindre le sable. Ainsi, la filtration s'effectuant à raison de 5 centimètres de profondeur par heure, ou de 340 litres par 928 centimètres carrés à l'heure, l'eau au-dessus du sable doit avoir au moins 5 centimètres de hauteur. L'eau prend au-dessus des filtres une teinte rougeâtre et laisse un dépôt vaseux sur la surface du sable, qu'il faut enlever de temps en temps de la manière ordinaire; sa présence plus ou moins fréquente dépend de la pureté de l'eau à traiter et généralement aussi de la saison de l'année. Lorsqu'un filtre commence à émettre de la vase, on peut augmenter sa durée de 25 pour 100 environ en faisant traîner une chaîne légère sur la surface du sable et interrompant ainsi le dépôt vaseux.

Après quatre années de fonctionnement, les demandes d'eau dans la ville d'Anvers augmentèrent au point d'imposer l'extension des moyens de purification. Pour doubler les arrangements existants, il aurait fallu employer 900 tonnes de fer de plus et occuper un espace qui aurait occasionné une énorme dépense. Dans ces circonstances, je me déterminai à essayer l'idée qui m'avait été suggérée par Sir Frédérick Abel de traiter l'eau par agitation avec du fer au lieu de la traiter par filtration. Sir Frédérick avait constaté que l'action du fer était de nature chimique, qu'il convenait de présenter le métal à l'eau continuellement à l'état le plus propre possible, et de mettre ses surfaces en contact avec des quantités toujours nouvelles de l'eau en traitement. Il ajoutait que la meilleure manière d'assurer ces conditions serait de faire tomber les particules de fer dans un cylindre à travers lequel on ferait couler l'eau très lentement. La difficulté que soulevait l'adoption de l'idée de Sir Frédérick Abel venait, non pas de lui, mais de ceux qui pensaient qu'un contact très prolongé, de trois quarts d'heure au moins, de l'eau avec le fer était indispensable; d'où il suivait que le système était presque impraticable pour de grands volumes d'eau. Malgré cette présomption, on confectionna pourtant un cylindre rotatif d'expérience, et il fut immédiatement prouvé que même les eaux impures de la Nèthe pouvaient être parfaitement traitées par agitation avec du fer propre, avec un contact de 3 minutes 1/2 seulement. Dans l'application de ce procédé, je dois beaucoup à M. G.-H. Ogston, mon associé dès l'origine, qui a fait toutes les analyses et préalablement essayé et rejeté plusieurs autres plans proposés pour le même objet. Le *revolver*, c'est ainsi qu'on appelle l'appareil purificateur, consiste en un cylindre en fer disposé de façon à tourner suivant son long axe sur des tourillons disposés à chacune de ses extrémités. Les tourillons sont munis de tuyaux qui leur sont reliés par le moyen de boîtes à cuir et de chapeaux, de façon que les tuyaux restent stationnaires pendant que les tourillons se meuvent étanches autour. Les tourillons reposent sur des piédestaux ordinaires et le cylindre reçoit un mouvement rotatif lent au moyen d'un anneau à éperon assujetti autour d'une extrémité et poussé par un pignon actionné par un enchaînement convenable de rouages. L'entrée du tuyau débouche dans le cylindre à l'opposé d'un disque qui force l'eau à s'étendre également en rayons, et son issue commence dans le cylindre sous forme d'un entonnoir renversé, au-dessus duquel l'eau coule assez lentement pour qu'aucune des plus petites particules de fer ne soit entraînée. L'intérieur du revolver est muni de tablettes courbes ou feuillets disposés en rangées pour se rencontrer ou se désunir alternativement; elles servent à cueillir le fer et à le disséminer tour à tour dans l'eau presque continuellement. Un dixième du volume du cylindre est rempli de fer grossièrement divisé, fer granuleux du professeur Bischof, fer spongieux on fondu en petites balles, ou granulé par précipitation dans l'eau, ou à l'état de tournure ou de copeaux provenant des ateliers de constructions mécaniques. Le fer sous la dernière forme a été reconnu jusqu'ici être le plus efficace. Le mouvement du cylindre est très lent. Les revolvers d'Anvers, qui ont $1^{m},50$ de diamètre et $4^{m},50$ de long, avec $27^{c},33$ d'embouchure et des tuyaux extérieurs, peuvent purifier 2270 litres par minute; ils font

une révolution par minute et demandent pour leur fonctionnement la force de 1,3 cheval-vapeur.

En mars 1885, trois de ces revolvers furent mis en œuvre à Anvers; les premiers lits de fer et de gravier furent convertis en filtres à sable ordinaires, et ce changement doubla tout d'abord l'étendue des opérations. Le poids total du fer employé fut réduit de 900 tonnes à 3 tonnes 1/2 et toutes les dépenses de déblai et de lavage des matières furent supprimées.

Lorsque l'eau pure a traversé un revolver, il se dissout une certaine quantité de fer et alors l'eau qui sort a une légère couleur grise. Après deux ou trois heures, la couleur passe au brun rougeâtre et un dépôt de rouille se dépose au fond du vase. Si l'eau est d'abord filtrée, le liquide est généralement clair à la sortie immédiate du revolver; mais, après un certain temps, il devient quelquefois trouble et donne lieu à un dépôt de rouille, montrant ainsi que le fer existait en premier lieu dissous, et a été ensuite précipité par l'action de l'oxygène atmosphérique. Si l'eau est impure, colorée et chargée de matière organique, elle sortira du revolver ayant une couleur gris foncé qui deviendra noir d'encre si elle est très mauvaise, de sorte qu'il est possible de juger la qualité de l'eau par la couleur qu'elle prend pendant son traitement. Si les impuretés ne sont autres que celles que peut enlever le fer, le liquide, après un repos de trois ou quatre heures, devient de plus en plus clair, il se forme un précipité noir qui tombe au fond très lentement, la couleur passe au gris sale, et enfin l'eau sort du filtre tout à fait claire et pure. Si les impuretés sont de nature à résister au pouvoir du fer, ou à ne pouvoir être attaquées efficacement par lui, l'eau conserve une couleur rougeâtre et n'est pas filtrée incolore. Comme dans le cas du filtre Bischof, on obtient la durée de repos et d'exposition à l'air avant la filtration en ménageant une profondeur d'eau suffisante au-dessus du sable des couches filtrantes.

Outre son action chimique, le fer a la propriété de produire la coagulation des particules de matière, excessivement divisées, qui causent l'opalescence et l'état nuageux, au point de pouvoir les éliminer par la filtration. Les eaux du Nil, par exemple, qui ne sont jamais claires après un temps raisonnable de repos, et qui ne peuvent être filtrées par les filtres à sable, deviennent d'une magnifique clarté si on les agite avec du fer avant la filtration à travers le sable.

D'après la nature du cas, le système décrit est absolument permanent et constant dans son action. Les surfaces des particules de fer restent nécessairement brillantes et effectives, et la détérioration lente étant réparée par des additions périodiques de nouveau fer, le revolver, mis une fois en œuvre, continuera de fonctionner de la même manière pendant un temps indéfini.

Dans une note récente, lue à l'Institution des Ingénieurs civils (Session 1885-86, vol. 85), le docteur Percy Frankland a décrit certains résultats qu'il avait obtenus en agitant de l'eau avec diverses substances solides finement divisées, y compris celle dénommée fer spongieux par le professeur Bischof, et ces expériences l'ont conduit à conclure que le simple procédé d'agitation peut accomplir *une purification très remarquable*, mais qu'on ne peut compter pour le moment sur son efficacité absolue, à cause de l'incertitude de son succès.

Cette conclusion peut être exacte en ce qui concerne des matières telles que la chaux, le charbon de bois et le coke, avec lesquelles a expérimenté le docteur Frankland et qui avaient pour effet d'enlever la matière organisée par *pur contact*, effet auquel il paraît surtout attribuer les résultats qu'il a obtenus et le succès incertain du traitement. On ne comprend pas comment la classification du fer finement divisé avec ces matières, « par rapport à son efficacité par simple contact et, d'autre part, à l'incertitude d'un procédé par agitation dans lequel le fer finement divisé est l'agent employé, » peut être conciliée par l'auteur avec l'emploi du fer comme agent filtrant. Le docteur Percy Frankland a justement considéré comme très intéressant de déterminer le caractère des résultats de purification obtenus par le procédé Clarke appliqué sur une grande échelle. Il est, par conséquent, regrettable qu'il n'ait pas examiné les résultats qu'on obtient avec le traite-

ment sur une grande échelle par l'agitation de l'eau avec du fer finement divisé, et qu'il n'ait pu ainsi éliminer la nature incertaine et par suite erronée des résultats de ses expériences faites en petit à ce sujet dans son laboratoire.

Les effets du traitement de l'eau par le fer peuvent être classés sous trois chefs :

1° Comme résultat invariable, la matière organique est altérée dans sa nature chimique et l'ammoniaque albuminoïde est réduite de la moitié au cinquième de sa quantité primitive ;

2° Une réaction analogue à celle du procédé d'épuration de Clarke paraît avoir lieu dans la plupart des cas. L'oxyde de fer qui se produit par la combinaison d'une partie de l'acide carbonique que tiennent en solution dans l'eau les carbonates de chaux et de magnésie, cause une précipitation de ces matières, d'où résulte généralement un adoucissement appréciable de l'eau. Ainsi, à Anvers, les bouilleurs de la station des pompes étaient originairement alimentés par de l'eau non traitée et il s'y formait conséquemment de dures incrustations ; mais lorsqu'on employa de l'eau filtrée et traitée, les incrustations diminuèrent notablement, devinrent très friables et cessèrent d'adhérer aux parois du bouilleur. De même, lorsque l'eau contient beaucoup de fer en solution, le traitement avec le fer donne lieu à un dépôt du métal, à cause de la suppression de l'acide carbonique libre, de sorte que les eaux de la Nèthe contiennent moins de fer après qu'avant le traitement. D'après ce procédé, chose vraiment remarquable, le fer dissous se séparant est complètement déposé et il n'en reste dans l'eau que très peu de trace. L'idée prévaut que, par suite de l'emploi du fer dans l'épuration, l'eau résultante doit nécessairement être impropre à beaucoup d'usages, tels que le lavage du linge, la fabrication du papier, etc... Ces objections me paraissent n'avoir aucun fondement, car le poisson vit et prospère dans cette eau, qu'on emploie exclusivement dans les célèbres Jardins zoologiques d'Anvers pour l'alimentation des aquariums, et l'on n'a reçu aucune plainte relativement à son effet nuisible pour le lavage du linge.

3° Le traitement par le fer (1) paraît détruire ou arrêter en grande quantité la vitalité des infusoires. Suivant le docteur Frankland, Bischof, Voelcker, G.-H. Ogston et autres, qui ont expérimenté dans le laboratoire, le traitement par le fer prévient le développement de ce genre de vie microscopique qui est cause de la putréfaction des substances animales; et les expériences de M. Ogston avec des infusions stérilisées placées dans des chambres stérilisées prouvent, de même que la méthode du docteur Koch, que les microbes causant la fermentation et la putréfaction sont détruits ou enlevés.

A Anvers, pendant l'automne de l'année dernière, la sécheresse extraordinaire, concordant avec la grande affluence des visiteurs de l'Exposition internationale, imposa de telles obligations à la compagnie d'épuration, qu'il ne fut pas possible d'enlever entièrement à l'eau son goût marécageux. L'alarme devint alors générale parce que le choléra sévissait en Espagne et qu'on craignait sa propagation dans l'Est; le conseil de la compagnie réunit une commission de cinq chimistes belges pour faire un rapport sur les conditions de l'eau. Après un examen approfondi, on reconnut que l'eau ne renfermait rien de nuisible, qu'elle était absolument stérile à l'essai de Koch par la gélatine, bien que la vie s'y développât par culture sur des tranches de pomme de terre. Je ne me hasarderai pas à me prononcer sur la question de savoir s'il est désirable ou non d'enlever toute la vie infusoriale à l'eau, quoiqu'il ne soit pas prouvé qu'il y ait aucun avantage à le faire, puisqu'on a reconnu que la vie microscopique a pour effet de purifier l'eau naturellement. On est conduit, par analogie, à penser que de même que les petits oiseaux entravent les pestes produites par les insectes, certains genres de microbes, inoffensifs par eux-mêmes, peuvent être d'une grande utilité pour détruire les germes dangereux.

On sait généralement que le fer est ennemi de la vie végétale et animale. La présence de sels de fer dans le sol produit la stérilité, et l'on ne doit pas employer ce métal dans la construction des aquariums ou des tuyaux et pompes qui y tiennent, car les créatures les plus vivaces telles que les petites anguilles ont une telle répugnance pour l'eau

(1) Voir le Mémoire de Percy F. Frankland, *Moniteur scientifique*, liv. 329, janvier 1886, p. 32.

qui sort des cylindres d'épuration (revolvers) qu'elles font les plus grands efforts pour l'éviter. On a prétendu que la présence du fer prive l'eau de son oxygène libre, et que pour cette raison elle détruit la vie animale; on croit aussi que le précipité vaseux qui se forme entraîne et empêtre les infusoires et les empêche de passer à travers les filtres de sable. Quoi qu'il en soit, cette propriété du fer est incontestablement établie et conduit à conclure, étant admise la destruction des germes dangereux ou inoffensifs, que la plus mauvaise eau traitée par le fer est plus saine pour l'alimentation que la meilleure eau naturelle, parce que l'eau purifiée artificiellement est garantie par l'établissement au moyen de réservoirs couverts et de tuyaux contre tout risque de pollution; tandis que la meilleure eau de source, employée dans sa condition naturelle, sans excepter celle des puits profonds, est plus ou moins exposée à la contamination, témoin les puits nombreux qui ont été abandonnés aux environs de Londres et les canalisations mauvaises dans lesquelles peuvent être souillées les eaux de source et de rivière.

L'adoption de la purification par le fer d'eaux provenant de rivières sujettes, à cause des crues, à des embourbements et décolorations périodiques, demanderait l'établissement de grands réservoirs clos pour emmagasiner de l'eau lorsque la source est en bonne condition et qu'on pourrait distribuer lorsqu'elle devient trop colorée et trop sale. On épargnerait ainsi une immense étendue d'espace précieux et l'on supprimerait le danger qui doit accompagner l'exposition d'une vaste surface d'eau à l'influence contaminante de l'atmosphère des grandes villes; et qui peut dire combien cette circonstance peut favoriser l'éclosion des maladies épidémiques? La pratique adoptée largement à Londres, par exemple, est de couvrir les cours d'eau se déversant dans les étangs stagnants, situés au milieu d'une population dense et entourés de fabriques, et d'en faire ainsi des réservoirs qui sont une source réelle d'alimentation.

Le système que j'ai eu l'honneur d'exposer fonctionne actuellement sur une grande échelle à Anvers, à Gouda et Dordrecht, en Hollande, et au grand établissement de constructions mécaniques de MM. Cail et Ce, à Paris, où les eaux de la Seine, considérablement souillées par les apports des égouts et de lavoirs, sont prises du côté opposé de la Seine, sur le quai de Grenelle, et purifiées pour l'usage de l'usine et des habitations ouvrières de l'établissement. De plus, de grands appareils d'expérience sont installés à Berlin et à Ostende. Pour cette dernière ville, l'objet est de déterminer si l'on peut fournir à la ville, qui en a grand besoin, de bonne eau en abondance avec celle d'un canal, à Jabbeke, qui est de la même qualité que celle de la Nèthe, à Anvers, et qui est périodiquement souillée par l'Espierre, cours d'eau qui parcourt un grand district manufacturier. Les appareils ont fonctionné depuis le printemps dernier et ont donné des résultats très satisfaisants; l'eau du canal purifiée est supérieure à toutes celles qu'on emploie dans la ville.

Tableau d'analyse montrant le degré de purification obtenue.

EFFETS DE PURIFICATION PAR LE FER.	MATIÈRE ORGANIQUE		AMMONIAQUE			
			ALBUMINOÏDE		LIBRE	
	Avant.	Après.	Avant.	Après.	Avant.	Après.
Anvers	77	31	.27	.08	.40	.00
Dordrecht	34	14	.14	.05	.12	.00
Gouda	151	85	.41	.23	.05	.03
Ostende (une purification)	135	76	.58	.22	.30	.12
Ostende (double purification)	—	40	—	.19	.—	.23
Paris	51	25	.16	.06	.40	.00

M. Kemna, l'éminent chimiste d'Anvers, a trouvé que dans le cas d'eaux de mauvaise qualité, on peut faire une double purification, par laquelle on fait passer l'eau deux fois par le revolver et deux fois par le filtre de sable. Les résultats pour Ostende se trouvent dans le tableau ci-dessus.

Je terminerai ma communication en montrant un appareil de laboratoire au moyen duquel le procédé que je viens de décrire fonctionne actuellement.

Le revolver que je mets devant vos yeux est en fonte et a une capacité de 1 litre 1/2. Il est chargé avec un dixième de son volume ou 150 centimètres cubes de copeaux de fonte, et est mis en mouvement par un système de rouages actionné au moyen d'une courroie par un petit moteur électrique dont la puissance doit être de 2 watts 1/2 environ. On met l'eau à purifier dans le vase en verre placé au-dessus du revolver; elle y est conduite d'en haut par un siphon en traversant les tourillons creux au moyen d'un tube en verre et d'un autre en caoutchouc munis d'un robinet. L'eau qui sort du revolver est distribuée dans une série de quatre jarres hautes communiquant entre elles par des siphons en verre disposés de façon que le contenu d'une jarre soit déversé par le fond au sommet de la jarre suivante dans la série. On a adopté cette disposition simplement pour éviter l'inconvénient d'une jarre unique de $1^{m},20$ de profondeur. La dernière jarre décharge son contenu, au moyen d'un siphon, dans le filtre de sable, arrangé dans une grande coupe en verre, l'eau filtrée étant montée par un siphon dans une bouteille Winchester d'un litre. Outre ce filtre, il en est un second dans lequel, pour comparaison, l'eau après purification est filtrée directement sans l'intervention du traitement par le fer.

Le liquide sur lequel j'opère est de l'eau de la compagnie Kent, contaminée par l'addition de 4 pour 100 d'une forte infusion de rognures de cuir qui lui donnent une couleur jaune intense et une odeur très prononcée analogue à celle des eaux ménagères.

L'appareil a été mis en œuvre trois heures avant cette réunion et arrêté aussitôt que les quatre jarres ont été pleines, afin de donner le temps nécessaire à l'action chimique de s'effectuer; il a été remis en marche au commencement de la séance. Vous remarquerez facilement la différence des teintes dans chaque jarre successive, le dépôt noir au fond de chacune d'elles, et ce même dépôt à la surface du sable dans le filtre. L'eau sale jaunâtre que vous voyez a été changée en un liquide incolore, tandis que la même eau, filtrée à travers le sable tout simplement, retient presque toute sa coloration, bien qu'elle soit un peu plus claire.

Je verse dans des coupes un échantillon de l'eau fournie par la compagnie des eaux à cet hôtel, un échantillon de l'eau que vous avez vu purifier et un autre de la même eau non purifiée, mais filtrée à travers le sable seulement. J'ajoute à chaque échantillon une égale quantité d'une solution faible de permanganate de potasse, et vous verrez, dans quelques instants, que l'eau purifiée ne montrera pas plus de coloration que celle fournie par la compagnie, tandis que l'eau originelle aura totalement changé de couleur, le permanganate de potasse ayant été réduit par les impuretés.

La dépense à faire pour l'application de cette méthode de purification dépend, naturellement, des circonstances locales, et de la qualité de l'eau à traiter; mais on peut compter que le capital à débourser lorsque des filtres existent déjà ne dépasse pas 25,000 francs pour une quantité de quatre millions et demi de litres par 24 heures, alors que les dépenses de main-d'œuvre sont purement nominales, car les revolvers marchent sans demander d'autre attention qu'un graissage régulier et l'addition, une fois par semaine, d'une nouvelle provision de fer. Le coût de l'eau, à Anvers, distribuée dans la ville sous une pression de 280 pieds, n'excède pas 7 centimes 1/2 par 2,550 litres, dépenses faites de toutes les opérations. Lorsqu'il existe une couche filtrante, comme à Dordrecht et Gouda, en Hollande, on peut ajouter les purificateurs roulants sans aucun changement matériel, et l'on peut demander aux couches filtrantes un travail plus considérable que lorsqu'il s'agit de rendre suffisamment *potable* de l'eau qui n'a pas été déjà traitée par les filtres.

Journal of the Society of Arts.

SUR L'ANALYSE DE L'OPIUM

Par M. Charles STILLWELL.

L'analyse exacte d'une substance aussi précieuse que l'opium a une très grande importance, et toute méthode qui tend à la simplifier ou à en rendre plus précis les résultats, doit avoir une certaine valeur pratique. C'est pourquoi je me suis décidé à publier ma méthode qui, pour n'être qu'une modification du procédé adopté par le docteur Squibb, n'en présente pas moins des avantages incontestables. C'est ainsi que l'emploi que je fais de deux solutions pour le lavage constitue un pas important vers l'obtention d'un précipité de morphine pure. Je crois aussi que la purification finale du précipité cristallin — opération que j'ai mise en pratique — est absolument indispensable pour l'exactitude des résultats. C'est sur ce point que j'insiste surtout. Le procédé du docteur Squibb, appliqué comme il l'entend, donne des résultats plus ou moins approximatifs. Mais pour obtenir des résultats analytiques tels que l'exigent les besoins du commerce, une exactitude d'un plus haut degré est nécessaire, et c'est à cette exigence que répond ma méthode.

Je serai forcé d'entrer dans des détails qui sembleront peut-être superflus à première vue. Mais je crois que l'exactitude de l'analyse tient beaucoup à ces détails apparemment insignifiants, surtout quand on a affaire à une substance d'une nature aussi complexe que l'est la nature de l'opium.

Action des dissolvants sur l'opium.

Dans l'*analyse organique commerciale* par Allen (Allen's *Commercial organic Analysis*) nous trouvons les données suivantes :

« L'action de différents dissolvants réactifs sur l'opium est celle-ci :

« L'eau dissout facilement l'acide méconique, aussi bien que le méconate et l'acétate de morphine. La morphine libre est peu soluble dans l'eau, et la narcotine l'est encore moins (1 pour 100). La narcéine est plus soluble que la morphine ; la résine, le caoutchouc, etc., sont insolubles, bien que certaines matières gommeuses passent dans la solution.

« L'alcool dissout la morphine libre, aussi bien que l'acétate et le méconate de morphine des autres alcaloïdes de la morphine; la résine et le caoutchouc sont aussi solubles dans l'alcool.

« L'alcool amylique dissout tous les alcaloïdes de l'opium à l'état libre. La résine est aussi un peu soluble dans ce dissolvant.

« L'éther, la benzine et le sulfure de carbone dissolvent 0.05 pour 100 environ de morphine libre et les autres alcaloïdes de l'opium dans une proportion plus grande. Ils dissolvent aussi le caoutchouc, mais non la résine.

« Les acides dissolvent tous les alcaloïdes de l'opium et la résine.

« Les alcalis fixes en excès dissolvent aisément la morphine libre, mais n'attaquent pas la narcotine. L'eau de chaux dissout la morphine, mais la narcotine n'y est soluble qu'en présence de la morphine. La résine est partiellement soluble dans les alcalis.

« L'ammoniaque dissout difficilement la morphine, aisément la narcéine et la codéine, tandis que les autres alcaloïdes et la résine de l'opium sont insolubles.

« De ce qui précède, il s'ensuit que la solution aqueuse d'opium contient du méconate de morphine et d'autres alcaloïdes, des sels de calcium, de l'acide méconique, des matières extractives et des résines dissoutes dans l'acide libre.

« La solution alcoolique contient, en outre des substances ci-dessus mentionnées, de la narcotine libre, du caoutchouc, des gras et de la résine.

« L'opium épuisé par l'eau garde encore une saveur amère. Celle-ci est probablement due à la narcotine, attendu qu'elle est détruite par le sulfure de carbone, la benzine ou

l'éther dans lesquels la morphine et ses sels sont insolubles. En essayant l'opium, on traite quelquefois l'échantillon par la benzine ou l'éther afin de séparer la narcotine, le caoutchouc et les matières colorantes. Ce traitement facilite l'épuisement ultérieur de l'opium par l'eau et détermine la formation d'une plus pure solution de morphine.

« En présence d'une grande quantité de narcotine, la morphine est soluble dans la benzine, mais il n'en est pas de même du méconate et des autres *sels* de la morphine. L'extraction de l'opium par la benzine ne donne pas, par conséquent, lieu à des pertes. Le méconate de morphine est aisément soluble dans un mélange d'alcool et de chloroforme, mais la présence simultanée de l'éther empêche sa dissolution d'une façon plus ou moins complète.

« La cendre de l'opium est facile à doser par calcination d'un poids déterminé de substance. Le résidu ne doit pas excéder 8 pour 100.

« Une solution aqueuse d'opium doit donner avec le chlorure ferrique une coloration rouge. La formation d'une coloration noire ou bleu noir, ou d'un précipité, serait due à la présence du tannin qui n'est pas un constituant normal de l'opium.

« L'opium naturel ne contient pas d'amidon et par conséquent, en faisant bouillir avec de l'eau le résidu qui est insoluble dans l'eau froide, la solution obtenue ne doit pas donner de coloration bleue avec la solution d'iode.

« L'opium est souvent adultéré par du sable, des cailloux, du sucre, de la gomme, des pulpes d'abricots et de figues, etc. »

De tous les procédés proposés pour le dosage de la morphine dans l'opium, aucun ne s'est montré facile à appliquer. Dans un article publié par le docteur Squibb dans l'*Ephemeris* (janvier, 1882), on trouve une description complète du procédé employé par lui et basé sur la méthode publiée deux ans avant par le professeur Flückiger. Les modifications adoptées par Squibb, bien qu'étant insignifiantes, ont une grande valeur, parce-qu'elles conduisent à un épuisement plus complet de l'opium et à une cristallisation plus parfaite de la morphine.

Les procédés analytiques qui reposent sur l'emploi de la chaux et l'essai d'une portion du liquide filtré avec élimination du reste, donnent des résultats peu satisfaisants, parce que l'opium n'est pas bien épuisé; parce que la portion éliminée du liquide contient plus de morphine que la portion essayée, et, enfin, parce que le volume du liquide employé est trop grand pour permettre la séparation complète de la morphine. Ces points ont été étudiés par le docteur Squibb qui a trouvé que, dans l'opium d'une force connue, la portion analysée de la solution a donné 0.544 gr. de morphine, tandis que la portion éliminée de la solution en a donné 0.595, et que les deux portions réunies n'ont pas fourni la totalité de morphine contenue dans l'opium, la différence étant de 1 pour 100 environ. Cette perte de morphine était due au grand volume de la solution employée pour précipiter la substance. Une expérience que j'avais faite dans cette voie a donné les résultats suivants :

10.18 gr. d'opium qui ont donné, par le procédé qui va être décrit plus loin, 11.76 pour 100 de morphine, ont été épuisés à plusieurs reprises et la solution filtrée a été évaporée au volume de 100 centimètres cubes. Après addition de quantités exigées d'alcool, d'éther et d'ammoniaque, un précipité a été obtenu qui pesait 1.02 gr. et constituait à peu près 10 pour 100. La portion filtrée des cristaux a été évaporée à 25 centimètres cubes et additionnée de quantités exigées d'alcool, d'éther et d'ammoniaque; un autre précipité de morphine a été obtenu qui pesait 0.155 gramme et constituait 1.52 pour 100. La totalité de morphine obtenue s'élevait par conséquent à 11.52 pour 100. Dans les sels de morphine purs, l'effet de la dilution n'est pas aussi important.

Un sulfate cristallisé de morphine qui devait contenir, à l'état pur, 75,2 pour 100 de morphine, a été dissous et la morphine a été cristallisée d'une solution d'un volume de 120 centimètres cubes. Les cristaux obtenus représentaient 74.31 pour 100 de morphine.

La portion filtrée, évaporée à 25 centimètres cubes et recristallisée, a fourni encore

0.20 pour 100 de morphine, portant de cette façon la totalité de morphine obtenue à 74.51 pour 100.

Quant à la précision des résultats obtenus par le procédé que je vais décrire, les données suivantes présentent un certain intérêt.

Des échantillons ont été prélevés sur un lot d'opium et j'en ai fait l'analyse et trouvé 24.30 pour 100 d'eau et 11.75 pour 100 de morphine. Trois mois plus tard des échantillons ont été prélevés sur le même lot et analysés par moi, en double, différents poids d'opium étant employés pour chaque analyse.

Résultats obtenus : 24.70 pour 100 d'eau ; 11.70 et 11.82 pour 100 de morphine ; moyenne, 11.76 pour 100. D'autres résultats montrant la même concordance pourraient être cités, s'il le fallait.

Prélèvement des échantillons.

L'opération de prélèvement et de préparation des échantillons pour l'analyse a une grande importance, vu que les grumeaux de l'opium commercial n'ont pas la même composition. On prélève des échantillons en découpant avec un canif un petit cône dans chaque dixième grumeau du lot; on enlève une petite bande à chaque cône et on replace celui-ci dans le grumeau dont il a été découpé. Les bandes séparées sont gardées dans une boite en étain jusqu'à ce que l'opération de prélèvement soit finie, pour qu'elles ne perdent pas de leur humidité.

Préparation des échantillous pour l'analyse.

L'échantillon composé de plusieurs petites pièces est traité comme il suit :

On tourne les pièces avec la main sur une plaque de verre ou de marbre, longue de deux pieds environ, jusqu'à ce qu'un rouleau mince soit obtenu. On replie celui-ci sur lui-même et on continue à le tourner, en répétant l'opération jusqu'à ce qu'une masse soit obtenue montrant une surface parfaitement homogène. La facilité avec laquelle cette opération est effectuée dépend de l'état de l'échantillon. Un échantillon médiocrement sec, — c'est-à-dire contenant 12 pour 100 d'eau — roule très facilement sans adhérer aux mains, tandis qu'un échantillon plus humide est un peu plus difficile à préparer. L'échantillon préparé est enveloppé dans une feuille d'étain et gardé pour l'analyse dans une boîte ou une bouteille.

Si l'échantillon est dur et sec et ne peut pas être bien mêlé par la méthode ci-dessus, on garde une portion moyenne pour y déterminer l'humidité, et on fait sécher le reste au bain-marie jusqu'à ce qu'il puisse facilement être réduit en une poudre fine. On détermine l'humidité et la morphine dans l'échantillon préparé, on calcule d'abord la proportion de la morphine dans la substance sèche, et ensuite dans l'échantillon originel.

Détermination de l'humidité.

Deux portions séparées de l'échantillon moyen, chacune de 6 à 8 grammes, sont pesées et desséchées à 100° centigrades. Les analyses, en double, des échantillons, préparés comme il a été décrit plus haut, donnent des résultats qui s'accordent très bien. C'est ainsi qu'une série d'analyses en double de différents échantillons a donné, pour l'humidité, les nombres suivants :

I.	24.70	23.13	22.90	20.30	17.90	20.60
II.	24.70	23.40	22.70	20.60	17.50	20.70
Moyenne. . . .	24.70	23.26	22.80	20.45	17.70	20.65

Détermination de la morphine.

On prend une portion de l'échantillon moyen (environ 10 grammes) et on note exactement son poids.

« On la place dans un flacon, ou dans une bouteille ordinaire à col large, de 120 centimètres cubes de capacité et muni d'un bon bouchon.

« On y ajoute 100 centimètres cubes d'eau, de préférence distillée, et on agite le flacon. On abandonne le contenu à la macération pendant 12 heures, et après avoir fortement agité, on le transporte sur un filtre mesurant 10 centimètres de diamètre, placé dans un entonnoir et bien mouillé. Comme c'est en agitant le contenu du flacon qu'on arrive à la macération de l'opium, on peut effectuer cette opération en moins de temps, en trois heures par exemple, en agitant plus fréquemment le contenu (1). »

Au lieu d'employer un flacon ou une bouteille, je place une portion déterminée de l'échantillon dans une sorte de gobelet, j'ajoute 100 centimètres cubes d'eau et, au moyen d'une baguette de verre dont le bout est couvert d'un fort tube de caoutchouc, je broie le grumeau d'opium jusqu'à ce qu'il soit complètement désintégré.

Il est mieux d'abandonner l'opium pendant quelques heures pour que la morphine soit complètement tirée. L'expérience a démontré que quand le liquide est filtré aussitôt que le grumeau d'opium est broyé, la quantité de morphine obtenue est au-dessous de celle présente dans l'opium.

Le gobelet est couvert d'un verre de montre et placé dans un endroit où il soit à l'abri des vapeurs d'ammoniaque bien que, l'eau étant acidifiée par les acides organiques présents dans l'opium, la précipitation de la morphine ne puisse avoir lieu avant que cette acidité soit neutralisée.

J'ai appris que le docteur Squibb ajoute plusieurs gouttes d'acide sulfurique à l'eau employée à épuiser l'opium. La solution est maintenue faiblement acide, ce qui semble faciliter l'extraction de la morphine.

« Comme rare exception, on trouve quelques sortes d'opium en poudre donnant avec l'eau une émulsion qui ne filtre pas du tout ou filtre d'une façon tellement lente que l'emploi de l'eau, comme dissolvant, devient impraticable. Dans ces cas, on prend une portion fraîche d'opium, on l'agite dans un flacon avec 30 centimètres cubes d'éther (densité 0.728), on jette sur un filtre, on rince le flacon avec 20 centimètres cubes d'éther, et on verse sur le même filtre. Le liquide étant filtré, on lave le filtre et l'opium avec 10 centimètres cubes d'éther, en versant celui-ci goutte par goutte, on fait sécher le filtre avec l'opium et on procède ensuite comme à l'ordinaire.

« L'opium qui est adultéré avec la dextrine, les gommes, le sucre et le glucoside, fournit avec l'eau une émulsion impraticable, et l'emploi de l'éther ne sert dans ce cas à rien. Tous les échantillons de cette sorte doivent être épuisés par l'alcool. Si le produit n'est pas trop adultéré, un mélange, à volumes égaux, d'alcool (densité 0.820) et d'eau est le meilleur dissolvant ; mais ordinairement, on emploie un mélange de deux volumes d'alcool (densité 0.820) et d'un volume d'eau. Comme ce mélange dissout plus difficilement les sels de morphine qui se trouvent dans l'opium que l'eau, il faut en employer 250 centimètres cubes pour 10 grammes d'opium.

« L'opium étant épuisé, on procède ultérieurement comme si l'eau seule était employée comme dissolvant (2). »

Filtration de la solution aqueuse de morphine.

La solution est filtrée dans un cylindre gradué, et le filtre et le résidu sont lavés avec de l'eau jusqu'à ce que la portion filtrée mesure 120 centimètres cubes. Le résidu est placé dans un flacon, agité avec 30 centimètres cubes d'eau, et la solution est filtrée par le même filtre. Le résidu est de nouveau agité dans un flacon avec 20 centimètres cubes d'eau ; la solution est filtrée et le résidu est soumis encore une fois au même traitement. Quand on se sert d'un gobelet et d'une baguette munie d'une pièce de caoutchouc, il est facile de bien exprimer l'eau du résidu insoluble, de sorte que le traitement ci-dessus

(1) Squibb, *Ephemeris*, I, 75.
(2) Squibb, *Ephemeris*, I, 15.

suffit amplement pour épuiser 10 grammes d'opium. Il est bon d'abandonner chaque fois, pendant 10 minutes, le liquide avec le résidu avant de le filtrer. Les liquides résultant du lavage du résidu constituent la portion qui est évaporée la première.

Évaporation de la solution aqueuse de morphine.

La portion ci-dessus mentionnée, mesurant environ 70 centimètres cubes, est placée dans une capsule de porcelaine de 6 à 8 pouces de diamètre et évaporée au bain-marie à une température au-dessous de l'ébullition. On évapore le liquide à 25 centimètres cubes et on y ajoute la première portion filtrée gardée dans le cylindre gradué. On lave le cylindre avec un peu d'eau et on ajoute celle-ci à la solution, après quoi on évapore le tout à 25 centimètres cubes. On laisse refroidir et on ajoute 5 centimètres cubes d'alcool (densité 0.820) en agitant le contenu pour le rendre homogène. S'il se forme un précipité, comme il arrive parfois, il n'est pas nécessaire de le filtrer, attendu qu'il ne contient pas de morphine, et est séparé par un traitement subséquent.

Translation de la solution dans le flacon à cristallisation.

On jette la solution dans un flacon Erlenmeyer muni d'un bouchon de velours et mesurant 2 pouces de diamètre et 5 pouces de hauteur, on lave la capsule avec 5 à 10 centimètres cubes d'eau et on ajoute la solution obtenue à la portion principale. On ajoute 5 centimètres cubes d'alcool et on mêle les liquides en tournant le flacon, et non en lui imprimant un mouvement de haut en bas et inversement. On ajoute alors 30 centimètres cubes d'éther et on tourne de nouveau le flacon.

« En agitant d'abord la solution aqueuse avec l'alcool, on obtient la combinaison de celui-ci avec l'eau avant l'addition de l'éther. En ajoutant l'éther et en agitant encore une fois le liquide, l'eau devient saturée, l'éther se combine avec l'alcool, et le mélange est prêt pour la précipitation de la morphine (1). »

Précipitation de la morphine.

On ajoute 4 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 10 pour 100 (densité 0.960), on humecte le bouchon avec de l'éther et on l'insère rapidement dans l'ouverture du flacon. On agite fortement le flacon jusqu'à ce que les cristaux commencent à se séparer. On abandonne alors le flacon pendant 12 heures pour compléter la cristallisation.

Les cristaux sont obtenus à l'état granuleux et sont faciles à séparer et à laver.

Filtration de la morphine.

« On soutire la couche éthérée du liquide contenu dans le flacon d'une façon aussi complète que possible et on la jette sur un filtre de 10 centimètres de diamètre, bien humecté avec de l'éther. On ajoute dans le flacon encore 20 centimètres cubes d'éther, on rince sans agiter, et on verse la couche éthérée sur le filtre en ayant soin de couvrir l'entonnoir. La solution étant filtrée, on lave les bords et les côtés du filtre avec 5 centimètres cubes d'éther et on le laisse égoutter, l'entonnoir couvert d'un verre de montre. On rince ensuite le flacon à deux reprises avec 5 centimètres cubes d'eau à la fois, et on jette sur le filtre le liquide avec les cristaux qu'il peut occasionnellement entraîner. On fait sécher le flacon dans une position renversée et horizontale, et on le pèse. On lave le filtre et les cristaux avec 10 centimètres cubes d'eau que l'on laisse tomber par gouttes sur les bords du filtre. On retire le filtre et son contenu de l'entonnoir, on joint les bords du papier, et on le comprime doucement dans un papier spongieux plié en plusieurs doubles. On fait sécher à 100° centigrades et on pèse. On retire les cristaux du papier à

(1) Squibb, *Ephemeris*, I, 17.

filtrer, on nettoie celui-ci et on le pèse pour déterminer la tare à déduire. La différence, ajoutée au poids des cristaux dans le flacon, donne le rendement total en morphine obtenue à l'état de petits cristaux distincts colorés en brun clair.

« On réduit une portion de ces cristaux en une poudre fine, on prend 0.1 gramme, on place dans un tube à essais, muni d'un bouchon, et on ajoute 10 centimètres cubes d'eau de chaux *officinale*. La poudre se dissout.

« ..... Ce procédé donne, suivant l'habileté et le soin avec lesquels il est effectué, des résultats uniformes dans la limite de 0.1 ou 0.2 pour 100. Les opiums adultérés sont beaucoup plus difficiles à essayer que les produits purs, et fournissent des cristaux plus foncés et moins purs, ce qui fait que les résultats obtenus sont au-dessus de la teneur réelle en morphine. Les opiums pauvres en morphine donnent des cristaux purs et se laissent analyser très facilement. Dans ce cas, le rendement des produits en morphine peut être au-dessous de leur teneur réelle : la quantité de morphine étant très petite, les volumes de l'alcool et de l'ammoniaque employés sont relativement trop grands, de sorte qu'une portion considérable de morphine reste dans la solution mère. Pour cette raison, quand il arrive d'obtenir la morphine en petite quantité et en cristaux trop clairs, il faut répéter l'essai, en évaporant la solution à 10 centimètres cubes au lieu de 20, en ajoutant 5 centimètres cubes d'alcool au lieu de 10 et 2.5 centimètres cubes d'ammoniaque au lieu de 4.

« Le procédé ci-dessus est applicable à l'essai des préparations d'opium, telles que la teinture, la teinture désodorée, etc. Pour essayer ces produits, on prend 120 centimètres cubes du liquide, on l'évapore à une température peu élevée jusqu'à ce que le poids de la portion soit réduit à 10 grammes, et à partir de ce point on procède comme ci-dessus, en employant 5 centimètres cubes d'alcool et 2.5 à 3 centimètres cubes d'ammoniaque (1). »

En suivant la méthode de Squibb, on rencontre différentes difficultés. La quantité d'éther employée pour le lavage est parfois tellement petite que, dans quelques cas où la filtration s'effectue avec grande difficulté, une portion considérable d'éther s'évapore par les bords du papier filtrant en y laissant la substance dissoute qui ne peut pas être bien lavée par le traitement subséquent. La quantité d'eau est trop petite pour permettre un lavage parfait.

Solutions pour lavage.

Afin d'éviter ces difficultés, j'ai adopté une méthode qui m'avait été suggérée par le mémoire publié par M. Teschemacher dans les *Chemical News* (vol. 35, p. 47). J'emploie pour le lavage deux solutions : la première solution qu'il appelle « esprit morphiné » (*Morphiated Spirit*) est préparée en mêlant 1 volume de solution ammoniacale (densité 0.880) avec 20 volumes d'eau et en abandonnant pendant plusieurs jours cette solution avec un grand excès de morphine. La solution claire qui est obtenue contient 0.33 pour 100 de morphine.

La seconde solution dite « eau morphinée » s'obtient en agitant pendant longtemps de l'eau pure avec de la morphine. La solution filtrée contient 0.04 pour 100 de morphine.

Par le lavage avec ces solutions, la matière extractive est complètement séparée des cristaux de morphine et du papier filtrant.

Je préfère employer pour chaque opération deux papiers filtrants de poids égal et de 4 pouces 1/2 de diamètre. Je fais passer la couche éthérée du liquide par le filtre, ainsi qu'il a été décrit plus haut, et je lave à plusieurs reprises avec 10 centimètres cubes d'éther, en rinçant le flacon sans agiter et en laissant rasseoir le liquide pendant quelques minutes. Si une petite quantité de résidu est laissée sur le papier par l'évaporation de l'éther, ceci n'a pas d'importance, étant donné que le résidu est séparé par le traite-

---

(1) Squibb, *Ephemeris*, I, 17, 20.

ment subséquent. On peut employer avec avantage un petit syphon pour soutirer la solution éthérée du flacon Erlenmeyer. Mais si l'on tâche d'enlever au moyen d'un syphon les liquides résultant des lavages avec l'éther, on trouve que les bulles formées dans l'éther obstruent le tube du syphon et empêchent l'action de l'appareil, de sorte qu'il est mieux de laver par décantation.

Le lavage avec l'éther est suivi d'abord d'un lavage avec l'« esprit morphiné », ayant pour résultat la séparation de toute matière colorante et de résine solubles dans ce dissolvant. On lave ensuite avec l'« eau morphinée » jusqu'à ce que la portion filtrée devienne incolore et le papier montre par sa coloration que toutes les substances extractives sont tirées. Quand on emploie le flacon Erlenmeyer, on peut tirer tous les cristaux à l'aide de la baguette de verre munie d'un bout de caoutchouc, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de dessécher et de peser le flacon. Après le lavage avec l'« eau morphinée », on laisse égoutter le filtre dans l'entonnoir pendant quelques minutes et on opère deux lavages avec 10 centimètres cubes à la fois d' « esprit morphiné ». Ceci détermine la séparation complète de l'eau du filtre et des cristaux.

On laisse égoutter pendant quelques minutes, l'entonnoir couvert d'un verre de montre, et on lave deux fois avec 10 centimètres cubes d'éther. Par ces lavages, la narcotine est séparée, ce qui résulte de l'évaporation de la solution éthérée au début de l'opération.

A la suite de ce traitement, le papier filtrant et son contenu deviennent propres à être rapidement desséchés. On les abandonne pendant quelques minutes à l'air, on fait sécher à 100° centigrades, et on pèse. Vingt à trente minutes suffisent pour la dessiccation.

On peut effectuer la dessiccation du filtre et de son contenu en un court temps à une température plus élevée que 100° centigrades. Mais cette température étant facile à réaliser et ne déterminant aucune décomposition des cristaux de morphine, je l'emploie toujours. J'ai fait sécher un précipité cristallin de morphine pendant deux heures à 60° centigrades et trouvé qu'il pesait, après cette opération, 1.306 gramme.

Je l'ai fait sécher encore pendant trois heures à la même température, et son poids a été réduit à 1.305 gramme. Desséché encore pendant deux heures à 100° centigrades, il pesait 1.301 gramme.

La solution mère et les liquides résultant des premiers lavages avec l'éther et l' « esprit morphiné » sont placés dans un flacon, additionnés de 3 centimètres cubes d'ammoniaque, et le flacon bouché est abandonné pendant douze heures, pour s'assurer s'il ne se forme plus de précipité cristallin. Si la solution est abandonnée dans un vase ouvert, il se forme des flocons amorphes composés principalement par une substance résineuse, flocons qui diffèrent manifestement du dépôt de morphine.

Ayant ainsi déterminé le poids du précipité cristallin, il faut encore soumettre celui-ci à une purification ultérieure avant de calculer la teneur de l'opium en morphine. Le précipité de morphine obtenu par la méthode de Squibb contient des substances insolubles, des substances résineuses solubles dans l'alcool et du méconate de chaux. Ce dernier constitue environ 25 pour 100 de la totalité des substances qui souillent le précipité de morphine. Le poids de ces substances s'élève à 8 pour 100 du poids du dernier.

Le méconate de chaux tiré par la solution acide d'opium est retenu en solution et, par l'addition d'ammoniaque, il se précipite avec les cristaux de morphine. Les substances résineuses et les autres substances organiques insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, ne sont pas complètement séparées par les lavages limités recommandés par la méthode de Squibb, et aucune disposition n'est adoptée en vue de les séparer ultérieurement. Le lavage avec l'« esprit morphiné », que je crois nécessaire d'employer, tire ces substances, et le lavage subséquent avec l'« eau morphinée » sépare celles insolubles dans l'alcool, de sorte que le méconate de chaux et quelques substances organiques insolubles dans l'eau et l'alcool sont les seules substances qui souillent les cristaux de morphine obtenus par ma méthode.

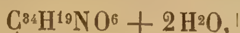
Purification du précipité de morphine.

Après avoir desséché et pesé le précipité, je le traite avec de l'alcool chaud à 95 pour 100. Celui-ci dissout toute la morphine en laissant le méconate de chaux et les substances organiques insolubles. Je fais passer la solution alcoolique par le filtre qui contenait le précipité de morphine, pour que les petits cristaux restés sur le papier soient dissous. Le traitement par l'alcool est répété jusqu'à ce que toute la morphine soit dissoute. Ce traitement peut être effectué dans un appareil Soxhlet si l'on veut. Je fais sécher le filtre et son *double*, et en déduisant le poids du dernier du poids du premier, j'obtiens le poids du résidu que j'ajoute au poids du méconate et des substances insolubles résultant du traitement des cristaux de la morphine par l'alcool chaud. De cette façon j'obtiens le poids de la morphine pure que je calcule en centièmes.

Les solutions alcooliques de morphine sont placées dans un flacon et abandonnées pour qu'elles laissent déposer l'excès de morphine. L'alcool saturé de morphine est employé pour préparer l'« esprit morphiné ».

J'ai trouvé que le méconate de chaux est complètement insoluble dans l'alcool bouillant. Même après un long traitement, l'alcool n'a pas dissous une quantité de méconate suffisante pour produire une trace de coloration avec les sels ferriques.

La composition de la morphine, d'après laquelle est calculé le percentage, est :



$$C^{34}H^{19}NO^{6} + 2H^{2}O,$$

avec 5.94 pour 100 d'eau de cristallisation. A la température de 120° centigrades, l'eau est chassée, et à une température plus élevée, les cristaux deviennent carbonisés.

Ma méthode, telle qu'elle est appliquée dans notre laboratoire à l'analyse de l'opium, se résume ainsi qu'il suit :

1. *Prélèvement d'échantillon.* — Prendre une portion de chaque dixième grumeau du produit commercial qu'il s'agit d'analyser.

2. *Préparation de l'échantillon.* — Mêler ensemble les portions de chaque grumeau, en le pétrissant et roulant ou en faisant sécher l'échantillon après estimation de l'eau.

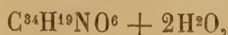
3. *Extraction de la morphine.* — Prendre une portion de 10 grammes environ et noter exactement son poids, traiter avec 100 centimètres cubes d'eau dans un vase approprié, macérer, abandonner pendant 12 heures, filtrer, laver et recueillir le liquide filtré en deux portions. Evaporer d'abord au bain-marie la faible portion, 70 centimètres cubes environ, ajouter ensuite la portion plus forte et évaporer le tout à 25 centimètres cubes; ajouter 5 centimètres cubes d'alcool et agiter jusqu'à complète dissolution.

4. *Précipitation de la morphine.* — Placer la solution dans un flacon, ajouter 5 centimètres cubes d'alcool et mêler, ajouter 30 centimètres cubes d'éther et mêler; enfin ajouter 4 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 10 pour 100 (densité 0.960). Agiter violemment jusqu'à ce que les cristaux se déposent et abandonner pendant douze heures.

5. *Filtration de la morphine.* — Séparer par filtration la solution éthérée et bien laver par l'éther. Filtrer ensuite la solution aqueuse, laver par l' « esprit morphiné », puis par l' « eau morphinée » et enfin par l'éther. Faire sécher à 100° centigrades, et peser en employant deux papiers balancés.

6. *Purification de la morphine.* — Traiter le précipité brut par l'alcool chaud jusqu'à ce que la morphine se dissolve, faire sécher et peser le résidu insoluble. Déduire le poids de celui-ci du poids initial du précipité brut.

7. *Calcul du résultat.* — Déterminer le percentage d'humidité à 100° centigrades, et celui de la morphine à l'état humide et à l'état sec, en exprimant le résultat en termes de la morphine cristallisée :



$$C^{34}H^{19}NO^{6} + 2H^{2}O,$$

desséchée à 100° centigrades.

Solutions pour lavage.

a. « *Esprit morphiné* ». — Mêler 1 volume de solution d'ammoniaque (densité 0.880) avec 20 volumes d'alcool et saturer par la morphine. La solution filtrée contient 0.33 pour 100 de morphine.

b. « *Eau morphinée* ». — Agiter de l'eau avec un excès de morphine. La solution filtrée contient 0.04 pour 100 de morphine.

c. *Ether*. — Densité 0.728 à 15.5° centigrades.

(*American Chemical Journal.*) J. E.

SUR LA RÉDONDITE & SA VALEUR POUR LA FABRICATION DE PHOSPHATES

Par M. WALTER-TATE.

Le minéral connu sous le nom de « rédondite » a attiré, dans ces dernières années, l'attention de bien des chimistes, surtout de ceux intéressés à l'industrie des engrais chimiques. Le fait que la rédondite offre une des plus riches sources d'acide phosphorique, a stimulé les expérimentateurs à entreprendre des recherches en vue de tirer de ce minéral l'acide phosphorique à l'état le plus approprié à l'usage. Le minéral brut contient une quantité d'acide phosphorique équivalente à 84 pour 100 de phosphate tricalcique $[(PO^4)^2Ca^3]$, tandis que le produit calciné en contient une quantité équivalente à 107 pour 100. Il en résulte que, vu son prix peu élevé, la rédondite peut fournir de l'acide phosphorique à un prix beaucoup moins considérable que les autres phosphates minéraux. Mais dans la rédondite, l'acide phosphorique forme avec l'alumine et l'oxyde ferrique une combinaison insoluble, et la conversion industrielle de l'acide en phosphate de chaux constitue le point principal sur lequel se portent toutes les recherches.

La rédondite, contenant plus de 20 pour 100 d'alumine, pourrait aussi servir à fabriquer de l'alun et du sulfate d'aluminium, si l'acide phosphorique et l'oxyde ferrique pouvaient être séparés de l'alumine sans trop de dépenses.

L'auteur, qui a fait des expériences avec ce phosphate pendant les deux dernières années, se propose de donner dans le présent mémoire quelques notes : 1° sur la composition de la rédondite, et 2° sur sa décomposition et décomposabilité.

Composition et formule de la rédondite.

Le tableau suivant représente la composition moyenne du minéral :

Acide phosphorique (P^2O^5)	38.50
Alumine	22.00
Oxyde de fer	10.50
Matière siliceuse insoluble	6.50
Portion non déterminée contenant des traces de chaux	1.00
Eau et pertes	21.50
	100.00

Le minéral est composé principalement par les phosphates hydratés d'alumine et de fer. Dans de bons échantillons, la silice se trouve en quantité insignifiante et provient des roches servant de matrice au minéral.

Dans un mémoire lu l'année dernière à la section de Londres de la « Society of Chemical Industry » (1), M. W.-J. Williams citait des équations qui donnent une fausse idée de la composition et de la nature du phosphate. Il lui donne pour formule :

$$AlPO^4 + 2FePO^4 + SiO^2,$$

---

(1) *Journal of the Society of Chemical Industry*, mars 1885.

d'où il résulterait que la rédondite est essentiellement un phosphate de fer contenant une moindre portion de phosphate d'alumine.

Or l'analyse directe a donné les résultats suivants (déduction faite de la quantité de silice qui ne peut pas être considérée comme élément constitutif de la rédondite) :

	Calculé :	Théorie : $4P^2.O^3\ 3Al^2O^3\ Fe^2O^3.\ 18H^2O$
P^2O^5	41.17	41.73
Al^2O^3	11.23	11.79
Fe^2O^3	23.53	22.70
H^2O	23.00	23.80

On voit que la formule de la rédondite est :

$$3AlPO^4 + FePO^4 + 18H^2O \text{ ou } 4P^2O^5, 3Al^2O^3, Fe^2O^3, 18H^2O.$$

Le fait que la rédondite doit être considérée essentiellement comme un phosphate d'aluminium plutôt qu'un phosphate de fer, n'est pas dépourvu d'importance, s'il est vrai, comme l'affirme M. H.-B. Yardley (1), que l'oxyde ferrique soit la seule cause de la « reversion » du « phosphate soluble » dans les engrais, et non l'alumine, comme on l'avait supposé. Il paraît, par conséquent, qu'un phosphate d'aluminium est d'une plus grande valeur pratique pour le fabricant de superphosphates ou d'autres engrais solubles qu'un phosphate de fer contenant la même proportion d'acide phosphorique.

Décomposition et décomposabilité de la rédondite.

La facilité avec laquelle le phosphate cède à l'action des réagents liquides ou solides est vraiment remarquable. Les réagents usités comprennent, en outre de l'acide sulfurique, plusieurs sels sodiques, comme le chlorure, l'hydrate, le carbonate, le sulfate et l'azotate. Le sujet de ce mémoire ne comporte pas la description détaillée des différents procédés en usage. Tout ce que je me propose, c'est de démontrer, en me basant sur les résultats de mes expériences, que l'acide phosphorique peut être obtenu de la rédondite d'une façon plus économique qu'on ne le croyait possible jusqu'ici.

Il est généralement admis que, pour décomposer la rédondite par « voie sèche », de façon à rendre soluble l'acide phosphorique qu'elle renferme, il est indispensable d'employer une quantité de sel sodique qui suffise non seulement pour former le phosphate trisodique, mais encore pour former l'aluminate sodique. C'est ainsi que, dans son mémoire mentionné plus haut, M. Williams relate avoir employé cette proportion de chlorure de sodium ou de sulfate de soude. Or les résultats de mes expériences ont démontré que le phosphate peut être décomposé par une quantité beaucoup plus petite de sel sodique. En effet, j'ai trouvé que le minéral est décomposé par une telle quantité de sel sodique qui fournit du sodium en quantité suffisante pour former le sulfate trisodique, sans tenir compte de l'alumine. La différence entre les quantités de sel sodique employé dans les deux cas est très considérable. Etant donné que le minéral contient, pour quatre molécules d'acide phosphorique, trois molécules d'alumine et qu'une molécule d'alumine se combine avec la même quantité de sodium qu'une molécule d'acide phosphorique, il est évident que ma méthode donne une économie de sel sodique s'élevant à 43 pour 100 environ.

Je donne plus bas l'exposé sommaire de mes expériences effectuées avec une quantité de sel sodique qui suffisait justement pour former le phosphate trisodique.

A. — *Décomposition par le chlorure de sodium et la vapeur.* — Un mélange de phosphate, de chlorure de sodium et de sable a été humecté, formé en gâteaux, desséché et

---

(1) *Journal of the Society of Chemical Industry*, août 1884.

chauffé au rouge dans un four dans lequel on a fait passer un courant de vapeur surchauffée. Il s'est produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et les produits de décomposition ont donné à l'analyse, dans trois expériences, les résultats suivants :

P^2O^5 dans le phosphate originel calciné.	P^2O^5 rendu soluble.			DÉCOMPOSITION MOYENNE de P^2O^5 pour 100.
	I.	II.	III.	
45.0	39.0	40.7	37.9	86.6

Des traces d'alumine ont été trouvées à l'état soluble.

B. — *Décomposition par le sulfate de soude et le carbone.* — Un mélange de phosphate, de sulfate de soude, de houille et de sable a été formé en gâteaux et chauffé pendant quelques heures au rouge dans un four fermé.

Dans quatre expériences, les produits de la réaction ont donné à l'analyse les résultats suivants :

P^2O^5 dans le phosphate brut.	P^2O^5 RENDU SOLUBLE.				DÉCOMPOSITION MOYENNE de P^2O^5 pour 100.
	I	II.	III.	IV.	
38.5	33.3	35.1	34.6	37.2	91.0

La solution contenait des traces d'alumine.

C. — *Décomposition par l'azotate de soude.* — Un mélange de phosphate et d'azotate de soude a été chauffé au rouge dans un creuset jusqu'à ce que l'anhydride azoteux ait cessé de se dégager.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	PHOSPHATE ORIGINEL.	RENDU SOLUBLE.				DÉCOMPOSITION MOYENNE.
		I.	II.	III.	IV.	
P^2O^5..........	38.5	36.5	37.3	37.3	37.5	96.4
Al^2O^3.........	22.0	—	8.9	6.3	10.0	38.1
Fe^2O^3.........	10.5	—	—	—	—	—

Ici, plus de 96 pour 100 d'acide phosphorique et un tiers d'alumine ont été rendus solubles.

La lixiviation des produits ci-dessus donne pratiquement une solution de phosphate trisodique qu'il est facile de transformer en phosphate tricalcique par précipitation avec du lait de chaux ou un sel calcique soluble. Le phosphate tricalcique peut être converti en phosphate de chaux par traitement avec de l'acide sulfurique.

Je ne saurais décider si l'économie realisée dans le mode de décomposition de la rédondite, par la méthode que je viens d'indiquer, suffit pour rendre lucrative la fabri-

cation industrielle du phosphate de chaux avec ce minéral. Mais je suis convaincu que cette méthode est un pas en avant dans cette voie.

En terminant, je ferai observer que la rédondite est aussi décomposée par les agents naturels, étant appliquée au sol à l'état de poudre.

Les expériences faites par M. Voelcker ont démontré que la rédondite donne de meilleurs résultats, étant appliquée au sol, que les coprolithes de Cambridge et le phosphate de chaux précipité. Son efficacité égale celle des os dissous (1). Il est probable que l'emploi de la rédondite à l'état naturel, mais réduite en poudre, serait d'une grande utilité pour bien des sols. Le fait qu'il fournit de l'acide phosphorique pur de chaux pourrait bien être mis à profit dans les cas où le sol est sursaturé de chaux à la suite d'un long traitement avec des engrais chimiques contenant cette substance en excès.

(*Journal of the Society of Chemical Industry.*) J. E.

DE LA MESURE DES POUVOIRS ROTATOIRES DU QUARTZ POUR LES DIVERSES LONGUEURS D'ONDE

Par M. G. Quesneville, docteur ès sciences.

Depuis que MM. Fizeau et Foucault ont signalé le moyen de déterminer les pouvoirs rotatoires par la comparaison des bandes noires que l'on observe aux raies de Fraunhoefer, un certain nombre de physiciens ont appliqué cette méthode à la mesure des pouvoirs rotatoires du quartz.

Broch (2) et Stéfan (3) opéraient de la manière suivante : La lumière solaire parallèle polarisée par un nicol traversait une fente mince. La moitié de la fente était recouverte par une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe. La lumière traversait alors un nicol, puis était dispersée par un prisme et examinée avec une lunette de Galilée ou une lunette astronomique.

On avait ainsi deux spectres : l'un ayant subi le phénomène de la polarisation rotatoire, et l'autre formé de lumière polarisée.

Dans cette méthode on pouvait observer la coïncidence de la bande noire avec la raie de Fraunhoefer du second spectre.

Si le second spectre était formé de lumière polarisée, comme le croyait Broch, et comme on l'enseigne, il est évident que cette méthode serait défectueuse, puisque pour certaines rotations de l'analyseur on arriverait à un spectre suffisamment affaibli pour que les raies devinssent difficiles à observer.

En réalité, on est dans cette expérience en présence non pas de deux spectres, mais bien de *trois*, que l'on observe facilement avec la lunette. Le troisième spectre, qui n'a pas été indiqué jusqu'ici, est intermédiaire entre les deux autres. Il ne s'éteint jamais, quelle que soit la rotation que l'on donne à l'analyseur. Comme dimension, il l'emporte de beaucoup sur les deux autres. La production de ce spectre supplémentaire provient-elle d'un phénomène de diffraction produit par de la lumière polarisée parallèle sur une surface rasante, ou se trouve-t-on dans d'autres conditions? Il nous suffit d'avoir signalé l'existence de ces trois spectres pour montrer que la méthode suivie par Broch pouvait avoir peut-être une influence sur la rigueur des résultats, et qu'en tout cas il ne se trouvait pas dans les conditions d'observation dans lesquelles il croyait s'être placé.

---

(1) *Journal of Roy. Agr. Soc.*, 1882, 83.
(2) *Dovès Repertorium*, t. 7, p. 115, et *Annales de physique et de chimie* [3], t. 24, p. 119.
(3) *Annalen der Poggendorff*, t. 122, p. 131.

Von Lang (1) employait un quartz à deux rotations. Il observait dans l'appareil spectral deux spectres dans lesquels, par le mouvement du nicol, les bandes d'interférence se meuvent en sens opposés et pour une certaine position du nicol coïncident dans les deux spectres. Prenant cette position pour point de départ, il amenait successivement dans chaque spectre une même raie de Fraunhoefer en coïncidence avec la bande obscure la plus voisine. On en déduisait facilement l'angle de rotation de ces deux azimuths du nicol.

Enfin MM. Soret et Sarasin (2) substituèrent dans la méthode de Broch le réticule de la lunette de leur spectroscope aux raies que Broch observait dans son second spectre. Ils mettaient, avant de faire tourner l'analyseur, le fil en coïncidence avec une raie de Fraunhoefer et observaient de combien ils devaient tourner l'analyseur pour amener le milieu de la bande noire sur le fil de leur lunette.

Cette méthode est en réalité moins exacte que celle de Broch.

En effet, et nos observations le montreront nettement, MM. Soret et Sarasin n'ont pas songé que, lorsqu'on substitue le réticule aux raies du second spectre, il y a une correction du centrage du rayon extraordinaire qui sort de l'analyseur à introduire dans les observations.

En ce sens que la raie brillante du sodium peut se déplacer lorsque l'on fait tourner l'analyseur, par suite la position d'une raie du spectre déterminée pour un certain angle de l'analyseur à l'aide du fil de la lunette ne sera plus la même pour un autre angle, alors que le fil la rend invariable. Dans la méthode de Broch, pareille correction n'était pas à introduire, puisque, étant la même pour les deux spectres, elle ne modifiait pas la position relative de la bande et de la raie.

La disposition adoptée par MM. Soret et Sarasin était la suivante :

La lumière solaire réfléchie horizontalement par un miroir argenté était reçue sur une lentille convergente de $1^m,15$ de foyer. Le nicol polariseur, le quartz et l'analyseur se trouvaient un peu en avant de ce foyer où l'on plaçait la fente du collimateur d'un spectroscope.

Dans cette disposition, le quartz se trouve considérablement échauffé, comme du reste les auteurs l'ont reconnu.

Or, von Lang (3) a montré que pour le quart on avait :

$$\varphi_t = \varphi_0 \, (1 + 0{,}000149 \, t)$$

pour la relation entre la rotation à 0° et à $t°$. De plus, ce n'est pas de la lumière parallèle qui traverse le quartz et arrive sur la fente du spectroscope. Et s'il y a une correction de centrage à introduire, on ne peut en tenir compte. Enfin, pour chaque raie que l'on veut observer, il faut placer l'analyseur dans une position telle que la raie du spectre sur laquelle on veut opérer soit bien visible, de manière à amener le réticule de la lunette en coïncidence avec cette raie.

Il est encore une remarque que l'on doit faire et qui s'applique à la méthode de Broch aussi bien qu'à celle de MM. Soret et Sarasin. Le degré de netteté des raies de Fraunhoefer et des bandes noires dépend de l'ouverture de la fente du spectroscope. Or, l'ouverture très faible, qui donnera des raies très nettes, ne permettra d'observer que des bandes très floues et très noires ne permettant plus de se rendre compte exactement de la position du réticule de la lunette.

D'un autre côté, pour une ouverture donnant des bandes très nettes, les raies de Fraunhoefer sont difficilement visibles.

---

(1) *Sitzungsberichte der Wiennen Akad.*, 1876, et *Journal de physique*, t. 6, 1877, p. 70.
(2) *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, 5e série, t. 54, p. 1875.
(3) *Sitzungsberichte der Wiennen Akad.*, t. 71, avril 1875, et *Journal de physique*, t. 5, 1876.

C'est pour obvier à tous ces inconvénients que nous avons introduit la modification suivante :

Avec un spectroscope dont le prisme est au minimum de déviation pour la raie D, nous commençons par déterminer exactement la position des raies de Fraunhoefer par rapport au micromètre. Cela fait, nous laisserons invariables pour la suite des opérations et le *prisme* et le *micromètre*. Comme avec la flamme de l'alcool salé on retrouvera la raie D, il suffira d'établir la coïncidence entre la raie brillante de l'alcool salé et celle occupée primitivement sur le micromètre par la raie D, pour qu'une lumière blanche (lumière Bourbouze) puisse être substituée à la lumière solaire. Les divisions du micromètre représentent alors les différentes raies de Fraunhoefer ; avec notre prisme, les raies observées occupaient les divisions suivantes du micromètre :

A, 0^d ; *a*, 12^d ; B, 22^d ; C, $31^d,5$; D, 60^d ; E, 99^d ; *b*, 107^d ; F, $136^d,5$; G, $211^d,5$.

Il nous a été facile de faire passer une courbe par les longueurs d'onde correspondantes aux divisions précédentes du micromètre, pour obtenir d'une façon suffisamment approximative les longueurs d'onde pour toutes les divisions du micromètre. Le système tout entier dont nous avons fait usage se composait :

1° D'une lampe donnant de la lumière blanche sensiblement parallèle ; 2° d'une lampe à alcool salé que l'on enlève à volonté ; 3° d'un nicol ; 4° d'un cercle divisé horizontal portant un collimateur, le quartz, un cercle divisé vertical muni du nicol analyseur ; 5° enfin du spectroscope précédent débarrassé de son collimateur.

L'analyseur étant à l'extinction du polariseur, on plaçait le quartz, puis le spectroscope était déplacé jusqu'à ce que la raie brillante du sodium vînt coïncider avec la division 60.

Correction des observations. — Elle consiste à toujours voir où la raie jaune de l'alcool salé vient se placer sur le micromètre quand on fait tourner l'analyseur. Ainsi, pour une rotation de 180°, la raie jaune a passé par les positions suivantes :

60, 61, 64, 65, 67, 66, 63, 60.

Par conséquent, si l'on a observé qu'une raie noire occupait la division 85 du micromètre, alors que la raie du sodium était à la division 62, il en résulte que le nombre rapporté à la division 60, c'est-à-dire à la raie D, sera égal à $85 - 2 = 83$.

Dans la disposition adoptée par MM. Soret et Sarasin, la correction n'était peut-être pas aussi grande, mais elle existait cependant et il n'était pas permis de la négliger.

Avec un quartz dextrogyre d'une épaisseur de $14^{mm},492$, nous avons obtenu :

		Division du micromètre.		
$\alpha = 0°$	2 raies noires	80.5 166.5		
$\alpha = 37°$	—	99 (E)	d'où $\frac{360 + 37°}{14.49}$	= 27°24′
$\alpha = 112°5$	—	136.5 (F)	—	28°41′
$\alpha = 250°3$	—	211.5 (G)	—	42°07′
$\alpha = 39°3$	—	22 (B)	—	15°08′
$\alpha = 67°3$	—	31.5 (C)	—	17°04′
$\alpha = 133°3$	—	60 (D)	—	21°38′

C'est le résultat d'une *seule observation* et non une moyenne.

La seconde méthode que nous avons suivie a consisté à laisser invariable l'analyseur, mais à faire varier successivement les épaisseurs de quartz, de manière à obtenir des bandes noires venant occuper presque toutes les positions du spectre. En traçant une courbe on peut ensuite corriger les erreurs d'observation et obtenir les positions intermédiaires des raies noires correspondant à des épaisseurs de quartz connues, par suite déduire la rotation. Les quartz dextrogyres sont désignés par le signe + et les lévogyres par le signe —.

Alors que MM. Soret et Sarasin avaient multiplié leurs observations avec un seul quartz lévogyre de 30mm,085, ce qui ne permettait pas en réalité de vérifier la proportionnalité de la rotation du plan de polarisation à l'épaisseur, nous avons pu montrer l'invariabilité de la position d'une même bande noire dans le spectre, lorsqu'on prend des épaisseurs de quartz qui sont des multiples entiers de l'épaisseur minima faisant tourner de 180° le plan de polarisation d'une longueur d'onde déterminée. Voici le résultat de nos observations :

QUARTZ EMPLOYÉS.	ÉPAISSEUR TOTALE.	ÉPAISSEUR MINIMA ε.	DIVISION DU MICROMÈTRE.	$\varpi \frac{\gamma-\delta}{\lambda} : \varepsilon$ savoir : $\frac{180}{\varepsilon}$.
	mill.	mill.		
7,240 + 7,252 + 6,761 + 6,622 = 27,875 — 2,068 — 1,040.....	24,767	2 (12,383)	18	14°32′
27,875 — 2,068 — 1,840 — 0,552....	24,215	2 (12,107)	20	14°52′
			22 (B)	
7,240 + 7,252 + 6,622............	21,114	2 (10,557)	30.5	17°01′
			31.5 (C)	
22,803 — 2,068 — 0,552............	20,183	2 (10,091)	34	17°50′
22,803 — 2,068 — 1,040............	19,695	2 (9,847)	38	18°16′
22,803 — 2,068 — 1,592............	19,143	2 (9,571)	41	18°48′
27,875 + 0,560....................	28,435	3 (9,478)	42	18°59′
27,875..............................	27,875	3 (9,292)	44.5	19°22′
27,875 — 2,068 — 0,552............	25,255	3 (8,418)	55	21°23′
27,875 — 2,068 — 1,040............	24,767	3 (8,256)	60 (D)	21°48′
7,252 + 0,990......................	8,242	1 (8,242)	61	21°50′
27,875 — 2,068 — 1,592............	24,215	3 (8,072)	63	22°17′
7,252..............................	7,252	1 (7,252)	80.5	24°49′
7,240 + 7,252......................	14,492	2 (7,246)	80.5	24°54′
	28,435	4 (7,109)	83	25°19′
	21,114	3 (7,038)	86	25°34′
	27,875	4 (6,969)	86.5	25°49′
14,492 — 0,552......................	13,840	2 (6,920)	87	26°00′
6,622 + 7,252......................	13,874	2 (6,937)	89	25°57′
6,622 + 7,252 — 0,552............	13,322	2 (6,661)	95.5	27°00′
6,622..............................	6,622	1 (6,622)	95	27°11′
			99 (E)	
6,622 + 7,252 — 1,040............	12,834	2 (6,417)	107.7 (b=107)	28°03′
7,240 + 7,250 — 2,068............	12,424	2 (6,207)	110	28°59′
6,622 — 0,552......................	6,070	1 (6,070)	114	29°39′
	28,435	5 (5,687)	128	31°39′
6,622 — 1,040......................	5,582	1 (5,582)	133	32°14′
	27,855	5 (5,571)	134.5	32°17′
			136.5 (F)	
	21,114	4 (5,278)	147.5	34°06′
	14,492	3 (4,831)	167	37°16′
	28,435	6 (4,739)	178	37°56′
	27,875	6 (4,646)	182.5	38°44′
	21,114	5 (4,223)	212	42°37′
			211.5 (G)	
	28,435	7 (4,109)	221	44°22′

Nous pouvons tracer une courbe avec ces nombres, de manière à faire disparaître les erreurs d'observation, puis relever sur celle-ci les épaisseurs minima correspondant à des divisions équidistantes du micromètre, c'est-à-dire à des longueurs d'onde déjà déterminées. Nous aurons ainsi le tableau suivant, les longueurs d'onde des raies de Fraunhoefer étant celles de Angström et de M. Cornu, et les autres ayant été obtenues comme nous l'avons indiqué, par suite n'étant qu'approchées.

Tableau donnant les épaisseurs minima faisant tourner de 180° les diverses longueurs d'onde.

DIVISIONS.	λ	MILLIMÈTRES	DIVISIONS.	λ	MILLIMÈTRES	DIVISIONS.	λ	MILLIMÈTRES
18		12,38	85	546	7,03	160	467	5,00
20	693,0	12,05	90	539	6,83	165	463	4,90
(B) 22	686,7	11,72	95	532	6,65	170	459	4,81
25	678	11,22	(E) 99	526,9	6,51	175	455	4,73
30	663	10,57	100	526,5	6,47	175,5	455	4,72
(C) 31,5	656,2	10,42	105	520,5	6,32	180	451	4,65
35	648,5	10,06	110	514	6,18	185	447,5	4,57
40	634,5	9,65	115	508	6,05	190	444	4,50
41,5	630,6	9,51	120	502	5,92	195	441	4,43
45	621,5	9,26	125	496	5,79	200	438	4,36
50	609	8,89	130	491	5,66	205	435	4,30
55	598	8,54	135	487	5,53	210	432	4,24
(D) 60	588,9	8,25	(F) 136,5	486,1	5,50	(G) 211,5	430,7	4,22
65	580	7,99	140	483	5,41	215		4,18
70	571	7,74	145	479	5,30	220		4,12
75	562	7,49	150	475	5,20			
80	553	7,25	155	471	5,10			

La comparaison des résultats que nous avons obtenus pour la partie visible du spectre avec ceux des précédents expérimentateurs se trouve dans le tableau suivant :

	Broch.	Stéfan.	Von Lang.	Soret et Sarasin.	(C.)	Formule de Boltzmann
	—	—	—	—	—	—
B	15°18′	15°33′	»	15°46′	15°21′	15°44′
C	17°14′	17°13′	»	17°21′	17°16′	17°19′
D	21°40′	21°40′	21°37′	21°48′	21°49′	21°44′
E	27°28′	27°28′	»	27°37′	27°38′	27°33′
F	32°30′	32°41′	»	32°51′	32°43′	32°47′
G	42°12′	42°22′	»	42°38′	42°39′	42°36′

Nos observations ont été faites l'hiver dans une pièce dont la température était de 18° environ ; celles de Stéfan à 15° environ, et celles de MM. Soret et Sarasin à 35° environ.

SUR LA FABRICATION DE L'HYDRATE DE STRONTIUM

Par M. E.-F. Trachsel.

La fabrication industrielle de l'hydrate de strontium ne date que de peu de temps, étant créée par l'emploi toujours croissant de ce produit au raffinage du sucre de betterave et à l'extraction du sucre cristallisé des mélasses. L'importance de l'hydrate de strontium pour l'industrie des sucres réside dans ce fait qu'à l'aide de ce produit on peut obtenir directement de la betterave un sucre pur et blanc, en même temps que, pour le raffinage du sucre de betterave, on l'a trouvé bien supérieur à la chaux.

Quant à l'extraction du sucre cristallisé des mélasses, la chaux à elle seule ne suffit pas pour séparer les sucres cristallisables et non cristallisables et les divers sels contenus dans les mélasses, à moins qu'elle ne soit employée conjointement avec de l'alcool.

L'oxyde ou l'hydrate de strontium, au contraire, effectue cette séparation sans le concours de l'alcool, et c'est à ce point qu'il présente des avantages incontestables.

L'oxyde et ses composés aqueux possèdent la capacité de se combiner avec le sucre

en formant des saccharates aisément décomposables par l'acide carbonique, capacité à laquelle il doit son emploi dans l'industrie des sucres.

Je ne prétends pas donner, dans le présent mémoire, la description de la fabrication de l'hydrate de strontium dans tous ses détails. Tout ce que je me propose de faire, c'est jeter un coup d'œil sur cette fabrication en général et de citer quelques procédés qui y sont en usage.

Les minéraux qui servent à fabriquer l'hydrate de strontium ne sont pas nombreux. C'est d'abord la strontianite, forme native de carbonate de strontium, qui se trouve principalement en Westphalie, et puis la célestine, forme native de sulfate de strontium, que fournit la Sicile et le Gloucestershire.

La forme native de carbonate de strontium est transformée en oxyde par grillage dans des fours semblables à ceux employés pour le grillage de la chaux. Le carbonate de strontium mettant en liberté son acide carbonique beaucoup plus difficilement que le carbonate de chaux, la température du four doit être autant élevée que possible.

L'oxyde obtenu est dissous dans l'eau bouillante, et la dissolution, clarifiée et abandonnée pendant quelque temps, laisse déposer des cristaux d'hydrate de strontium.

La fabrication de l'hydrate de strontium avec le sulfate de strontium est d'une nature beaucoup plus compliquée et s'effectue par différentes voies. L'un des procédés en usage consiste à bouillir le minéral réduit en poudre avec une solution de carbonate de soude, ce qui détermine la formation du sulfate de soude et du carbonate de strontium. Ce dernier est mêlé avec des sciures, formé en briques, grillé et traité comme il est décrit plus haut.

Le sulfate de soude peut être converti en carbonate par la méthode Leblanc.

Un autre procédé consiste à griller un mélange de sulfate de strontium et de carbonate de soude, opération qui a pour résultat la formation de sulfate de soude et de carbonate de strontium.

Dans un autre procédé, le sulfate de strontium est transformé en carbonate à l'aide du carbonate d'ammoniaque. L'opération est conduite dans un vase clos muni d'un agitateur.

Tous ces procédés sont des procédés indirects, en tant qu'ils fournissent du carbonate de strontium qui doit être soumis à un traitement ultérieur pour être converti en oxyde.

J'ai réussi à combiner une méthode qui permet d'éviter cet inconvénient et, étant rationnellement appliquée, donne d'excellents résultats. Voici les réactions sur lesquelles elle est basée :

I. — Une solution de sulfure de strontium, traitée avec de la soude caustique, fournit de l'hydrate de strontium et du sulfure ou du sulfhydrate de sodium, suivant les équations :

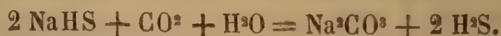
$$SrS + 2\,NaOH = Sr(OH)^2 + Na^2S$$

ou

$$SrS + NaOH = Sr(OH)^2 + NaHS.$$

On voit que la dernière réaction est plus avantageuse que la première, étant donné qu'elle demande, pour former l'hydrate de strontium, à moitié autant de soude caustique. C'est cette proportion que j'ai adoptée.

II. — Le sulfhydrate de sodium (aussi bien que le sulfure de sodium), traité avec l'acide carbonique, se transforme en carbonate avec formation d'hydrogène sulfuré :



$$2\,NaHS + CO^2 + H^2O = Na^2CO^3 + 2\,H^2S.$$

III. — Le carbonate de soude, traité avec de la chaux caustique, fournit de la soude caustique et du carbonate de chaux, la présence éventuelle du sulfhydrate de sodium n'empêchant pas la réaction.

Nous avons donc ici tous les éléments d'un procédé complet et continu, et je vais en décrire l'application.

Pour l'opération, le sulfate de strontium, tel qu'il sort de la mine, est mêlé avec de la

houille dans la proportion de 7 parties de houille pour 20 parties de sulfate. Après être passé par un appareil cassant, le mélange est calciné dans un four, à la suite de quoi le sulfate de strontium est réduit en sulfure. Cette opération prend de trois à quatre heures, suivant la température du four, l'état du matériel, la nature de la houille, etc. Après la réduction, le mélange est transporté dans des lixiviateurs dont la plus simple disposition est celle-ci :

Une cuve ronde ou quadrangulaire en fer de chaudière est munie, à la hauteur de 6 poucas de sa base, d'une grille amovible en barres de fer. Cette grille porte un filtre qui peut être fait avec des sacs à sucre. Des fragments de briques ou un autre matériel semblable sont placés au-dessus du filtre pour protéger celui-ci contre la chaleur de la charge qui y est jetée directement du four à la température du rouge sombre. Au milieu de la grille, un tube en fer est fixé dans une position perpendiculaire qui traverse la grille sans toucher au fond de la cuve. Ce tube porte une plaque en forme d'ombrelle, de façon qu'un interstice soit formé entre celle-ci et le bord du tube pour laisser le passage du liquide qui est forcé dans le tube par l'action de la vapeur. La vapeur entre par un petit tube qui traverse le fond de la cuve et s'engage dans le tube de fer ci-dessus mentionné.

Dans ces lixiviateurs, les charges de sulfure de strontium venant directement des fours sont couvertes d'eau bouillante ou d'un faible liquide provenant d'une précédente opération que l'on fait circuler et maintient à une température élevée à l'aide de la vapeur. Aussitôt que le liquide a atteint la force de 24° Twaddle, on le laisse rasseoir et on le soutire dans des bacs où il est traité avec une solution concentrée de soude caustique. Par ce traitement, la plus grande portion de l'hydrate de strontium se dépose immédiatement, et une autre portion cristallise par le refroidissement. La solution mère qui contient principalement du sulfhydrate de sodium est soutirée et amenée dans des cuves, où elle est concentrée à 30° Twaddle. On la transvase ensuite dans des bacs, où elle laisse déposer en refroidissant la presque totalité de l'hydrate de strontium qu'elle tenait en solution. Dans d'autres bacs, la solution mère est saturée d'acide carbonique et transformée en carbonate de soude.

Les cristaux de l'hydrate de strontium sont lavés, desséchés et recristallisés à deux reprises, ce qui les fait propres à l'usage. La recristallisation de l'hydrate entraîne des pertes considérables déterminées principalement par la formation du carbonate de strontium pendant la dissolution et la cristallisation de l'hydrate dans les bacs. J'ai réussi à obtenir des cristaux purs à l'aide d'une seule cristallisation en opérant comme il suit :

L'hydrate de strontium brut, après avoir été desséché et lavé, est jeté dans un four où on lui fait subir une douce chaleur en le remuant de temps en temps. Pendant cette opération, une partie de l'eau de cristallisation est chassée, le sulfure de fer s'oxyde et le sulfure de strontium, dont une certaine quantité se trouve dans les cristaux de l'hydrate brut, se transforme en sulfite, sulfate et hyposulfite de strontium, en même temps qu'une portion de l'hydrate est transformée en carbonate par l'action de l'acide carbonique qui se trouve dans l'air atmosphérique. Ce carbonate suffit pour précipiter le fer à l'état d'oxyde de fer quand le produit tiré du four est dissous dans l'eau bouillante.

Les cristaux bruts de l'hydrate de strontium contiennent avant ce traitement environ 37 pour 100 d'oxyde de strontium. J'ai trouvé que les meilleurs résultats sont obtenus quand l'hydrate est chauffé jusqu'à ce qu'il contienne de 60 à 70 pour 100 d'oxyde de strontium. Le produit tiré du four est dissous dans l'eau bouillante, la solution est clarifiée et laisse déposer, en refroidissant, des cristaux qui, après être desséchés, sont prêts à être emballés.

On voit que, par ce simple traitement, on obtient de l'hydrate de strontium plus ou moins pur sans avoir à subir des pertes déterminées par la recristallisation du produit à plusieurs reprises; mais ce qui est encore plus important, c'est que ce procédé permet d'effectuer la fabrication du produit dans un temps beaucoup plus court, — dans six jours au lieu d'une quinzaine.

Revenons maintenant à la solution mère contenant du sulfhydrate de sodium. Comme je l'ai mentionné plus haut, on y fait passer de l'acide carbonique qui agit sur le sulfhydrate de sodium et le convertit en carbonate de sodium avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Je n'entrerai pas dans les détails de cette opération, attendu qu'elle est bien connue. Je me bornerai à faire remarquer que, quand des solutions concentrées de sulfhydrate de sodium sont employées, l'acide carbonique réagit avec une telle énergie que le liquide devient presque chaud. Si la transformation est conduite assez loin, le carbonate de sodium se prend, en refroidissant, en une masse compacte et solide.

L'hydrogène sulfuré est amené dans un four Claus contenant une couche d'hydrate d'oxyde ferrique. En même temps, on fait passer à travers l'oxyde une quantité d'air suffisant pour transformer l'hydrogène sulfuré en eau et soufre ou en eau et anhydride sulfureux. L'opération ne présente aucune difficulté, et il est possible de recouvrer la presque totalité de soufre soit à l'état élémentaire, soit à l'état d'acide sulfureux, qui peut servir à la fabrication des sulfites ou de l'acide sulfurique.

Pour prévenir la cristallisation du carbonate de soude dans les bacs où s'effectue la saturation du liquide par l'acide carbonique, il est mieux de les garder chauds. La transformation du sulfhydrate de sodium en carbonate paraissant être achevée, le liquide est soutiré dans d'autres bacs où il est traité par la chaux comme à l'ordinaire.

Il n'est pas nécessaire de pousser jusqu'au bout la transformation du sulfhydrate de sodium en carbonate, la présence du premier n'empêchant pas la causticisation ultérieure du liquide. La soude caustique ainsi obtenue est employée dans la première partie du procédé, de sorte que la même quantité de soude caustique peut servir à convertir une quantité indéterminée de sulfate de strontium en hydrate de strontium.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry.*) J. E.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE LA RÉSORCINE

Par le docteur Otto Muhlhauser.

(*Dingler's Journal*, t. 263, p. 154.)

Pour préparer industriellement la résorcine, on fond le benzoldisulfonate de soude avec de l'hydrate de soude; on obtient ainsi du résorcinate de soude qu'on décompose par un acide et on extrait la résorcine de sa solution aqueuse par de l'éther ou de l'alcool amylique. On purifie par distillation sous pression réduite.

La préparation de la résorcine en partant de la benzine comporte donc les opérations suivantes :

1° Préparation des acides benzolsulfonés : acide monosulfoné, puis acide disulfoné.

2° Préparation de la résorcine : fusion, décomposition du sel de soude par l'acide, extraction.

3° Purification : distillation dans l'air raréfié.

Ces différentes opérations exigent les appareils suivants :

Préparation de l'acide monosulfoné : Une chaudière en fonte, à agitateur et à double enveloppe. Celle-ci peut être mise en communication, soit avec la conduite d'eau, soit avec la conduite de vapeur. — Contenance de la chaudière, 400 litres. — Elle communique avec un réfrigérant ascendant en plomb.

Préparation de l'acide disulfoné : Une chaudière en fonte à double enveloppe, chauffée à feu nu et munie d'un agitateur. Dans l'enveloppe on met de l'huile. La chaudière est d'une contenance de 800 litres. Elle communique avec un réfrigérant descendant. — Une cuve de 3,000 litres, munie d'un agitateur, pour le traitement à la chaux. Cette cuve est en communication avec un monte-jus de 3,000 litres et celui-ci avec un filtre-presse à 18 plateaux. — Une plaque évaporeuse de 6,000 litres pour recevoir et évaporer

la liqueur filtrée. — Une marmite de 3,000 litres pour la transformation du sel de chaux en sel de soude. — Un monte-jus de 3,000 litres relié à un filtre-presse à 6 plateaux. — Deux marmites à concentration de 1500 litres, munies d'agitateurs. — Deux plaques sécheuses de 150 centimètres de diamètre sur 30 centimètres de hauteur. — Un moulin.

Fusion : Une marmite en fonte, chauffée à feu nu, munie d'un agitateur et d'une contenance de 600 litres.

Traitement à l'acide : Une cuve en pierre de 1500 litres avec couvercle. — Ce dernier porte deux tuyaux à entonnoir pour amener l'acide et un tube de dégagement qui va à la cheminée. — Un monte-jus plombé de 1500 litres.

Extraction : Elle s'effectue dans un appareil composé d'une chaudière-mélangeur de 2,000 litres munie d'un agitateur, d'un décanteur (2,000 litres) et d'un réservoir à alcool amylique de 500 litres. Il faut encore : un appareil à séparation d'alcool (contenance, 1200 litres), une chaudière à distillation pourvue d'une chemise de vapeur, d'un cône, d'un barboteur de vapeur plongeant jusqu'au fond et d'un réfrigérant.

Pour la *purification*, il faut une plaque sécheuse émaillée, un appareil à vide consistant en une petite chaudière en cuivre de 75 litres, chauffée à feu nu et munie d'un thermomètre, et en un réfrigérant de Liebig en cuivre et un récipient, muni d'un indicateur de vide, pour recevoir le produit de la distillation.

1. *Préparation de l'acide monosulfoné :* Dans une chaudière à double enveloppe munie d'un agitateur, on met 300 kilogrammes d'acide sulfurique 67° Baumé et 60 kilogrammes de benzine aussi pure que possible, complètement débarrassée de thiophène. Quand ces liquides ont été versés, on met la chaudière en communication avec un réfrigérant à reflux, en plomb. La réaction commence. On met l'agitateur en marche et on fait arriver de la vapeur dans la double enveloppe, mais de telle façon que le tuyau qui réunit la chaudière au réfrigérant ne paraisse pas très chaud au toucher. Les vapeurs de benzine qui se dégagent sont condensées par le réfrigérant et refluent dans la chaudière. Au bout de 10 heures, la réaction est terminée et il s'est formé de l'acide benzolmonosulfoné.

2. *Préparation de l'acide disulfoné :* L'acide benzolmonosulfoné est dissous dans l'excès d'acide sulfurique. Le lendemain, on le transvase dans la chaudière en fonte munie d'un agitateur, d'un bain d'huile et d'un réfrigérant descendant. Là on le transforme en acide disulfoné. Dans ce but, on mélange à la masse 85 kilogrammes de bisulfate de soude moulu et séché, on met l'agitateur en marche et on porte la température du bain d'huile à 240°. Au bout de quatre heures, le contenu de la chaudière arrive à la température de 225° environ.

On maintient cette température pendant huit heures en agitant toujours. Pendant les quatre premières heures, il distille de la benzine et il se dégage de l'acide sulfureux. La première est recueillie, le second est perdu.

3. *Préparation du benzoldisulfonate de soude :* Le lendemain, le produit encore chaud est versé dans une cuve en bois de 3,000 litres ; là on ajoute 1500 litres d'eau, puis un lait de chaux provenant de 200 kilogrammes de chaux et filtré préalablement sur un tamis. On fait bouillir la masse légèrement alcaline; pour pouvoir filtrer plus facilement le gypse précipité, on arrose avec environ 800 litres d'eau froide; on fait couler le produit dans le monte-jus placé devant la cuve et on envoie au filtre-presse à 18 plateaux. La liqueur filtrée est reçue dans une grande plaque évaporeuse. Les gâteaux sont de nouveau portés à l'ébullition avec environ 1500 litres d'eau ; on ajoute encore de l'eau froide comme plus haut et on filtre au filtre-presse. Toutes les eaux de la filtration réunies sont concentrés à un volume de 2,000 litres.

On les fait alors couler dans les marmites à transformation du sel de chaux en sel de soude. Il suffit de 6 à 10 kilogrammes de carbonate de soude pour précipiter toute la chaux. Par l'intermédiaire d'un monte-jus, on envoie à un filtre-presse qui retient le carbonate de chaux. La liqueur est reçue sur des plaques évaporeuses munies d'agitateurs

et on évapore jusqu'à ce que la consistance soit devenue assez épaisse pour que les agitateurs ne puissent plus fonctionner. Le sel humide est complètement desséché sur des plaques sécheuses. Enfin on le moud et on le tamise. Rendement : 200 kilogrammes.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans deux opérations :

Acide sulfurique.	Benzine.	Sulfate.	Chaux.	Soude.	Benzine. récupérée.	Rendement.
300	60	85	200	6,5	14	180
300	60	85	210	9	8	200

4. *Fusion :* Dans la chaudière en fonte, sans couvercle, munie d'un agitateur et chauffée à feu nu, on met 250 kilogrammes de soude caustique et on ajoute encore 10 kilogrammes d'eau pour accélérer la dissolution. On chauffe. La soude fond en formant à sa surface une pellicule. Tant qu'on aperçoit cette croûte à la surface et contre les parois, on peut être assuré que la soude n'est pas encore assez chaude pour qu'elle ne se solidifie pas si on ajoute le benzoldisulfonate de soude. Il faut donc chauffer jusqu'à disparition de la pellicule.

On reconnaît que la chaudière est arrivée à la température convenable quand un échantillon du sel se dissout dans la soude en produisant un sifflement. On met alors l'agitateur en marche et on verse en peu de temps 125 kilogrammes du sel sec ; il faut veiller cependant à ce que le contenu de la marmite ne déborde pas et pour cela, on arrête au besoin, par instants, l'agitateur. L'introduction du produit dure environ 30 minutes. La masse commence à mousser, parce qu'il se dégage de l'eau. Peu à peu, l'effervescence s'apaise ; le produit devient huileux et se recouvre d'une mousse blanche. Au bout de quelque temps, de blanc jaunâtre qu'il était, il devient jaune et finalement brun. La réaction terminée, on puise la masse qui forme une bouillie chaude et on la verse sur des plaques de tôle où on la laisse refroidir.

5. *Traitement à l'acide :* Le produit concassé est jeté dans une grande pierre creusée qui contient environ 500 litres d'eau.

On verse 9 à 10 flacons d'acide chlorhydrique ; tout l'acide sulfureux est éliminé et on obtient une solution de résorcine moyennant acide. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution fasse virer au rouge faible le papier bleu de Lakmus.

6. *Extraction :* La liqueur s'écoule dans un monte-jus en tôle plombée placé devant l'appareil précédent, et de là, on l'envoie, par pression d'air, dans le mélangeur à agitateur.

Dans ce dernier, on épuise quatre fois la solution de résorcine avec 100 litres d'alcool amylique. On mélange chaque fois la solution et l'alcool pendant 30 minutes et on l'envoie dans le décanteur cylindrique placé au-dessus du mélangeur.

Après un repos d'une heure, on fait retourner la solution saline dans l'appareil et l'alcool amylique chargé de résorcine s'écoule dans le réservoir à alcool. Après quatre extractions semblables, avec 100 kilogrammes d'alcool, la solution saline est épuisée et le quatrième extrait est à peine coloré. Les extraits sont réunis, on laisse encore reposer 12 heures et, dans l'appareil à séparation, on laisse la solution saline se séparer complètement.

7. *Distillation à la vapeur d'eau :* La solution alcoolique de résorcine est versée dans la chaudière à distillation et on chauffe à environ 100° en faisant arriver de la vapeur dans la double enveloppe. Dès que cette température est atteinte, on fait arriver de la vapeur directement dans l'appareil. L'alcool est entraîné et la résorcine reste dans la chaudière.

Quand il n'arrive plus que de l'eau au condenseur, on interrompt la distillation et on fait couler la solution de résorcine sur une plaque sécheuse émaillée. La dessiccation dure environ 12 heures. On obtient ainsi la résorcine qu'il ne reste plus qu'à purifier.

8. *Purification :* On purifie la résorcine par distillation dans le vide. Dans ce but, on

puise le contenu liquide de la plaque sécheuse (environ 30 kilogrammes); on le verse dans une chaudière en cuivre munie d'un thermomètre et on ferme celle-ci. Le produit de la distillation va passer dans un réfrigérant de Liebig, en cuivre, et il arrive dans un récipient en cuivre qui est muni d'un robinet de vidange et qui communique avec la pompe à vide. Il passe d'abord, quand on commence à chauffer, un peu d'eau et de phénol qu'on fait écouler en ouvrant le robinet de vidange. Quand on est arrivé à 190°, on ferme ce dernier et on fait tomber la pression à 630 millimètres. On continue de chauffer, la résorcine se met à bouillir et distille.

On a à craindre, pendant la distillation, de voir le réfrigérant se boucher. A cause de cela, il est bon de n'avoir qu'un courant d'eau très lent et, au besoin, on peut l'interrompre de temps en temps. La résorcine liquide recueillie dans le récipient est coulée dans des moules en cuivre étamé.

On obtient ainsi le produit commercial avec un rendement de 20 à 23 kilogrammes de résorcine pure pour 125 kilogrammes de benzoldisulfonate de soude.

Soude caustique.	Benzoldisulfonate de soude.	Acide H Cl	Alcool amylique.	Résorcine brute.	Résorcine.
250	125	720	400	28	19
250	125	740	400	29	23

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 14 février. — Sur les trombes marines et les récentes expériences de M. Ch. Weyher. Note de M. Faye.

« La note de M. Weyher, insérée dans le dernier numéro des *Comptes rendus*, me paraît très digne d'attention. Les expériences de l'auteur sur l'aspiration qu'exerce un ventilateur animé d'une rotation rapide sont d'autant plus curieuses et utiles qu'elles portent sur des phénomènes peu étudiés jusqu'ici. Elles ont d'ailleurs eu pour témoins quelques-uns de nos savants confrères.

« Mais, en ce qui concerne l'interprétation et le nom de *trombe marine* donnés au résultat d'une de ces expériences, je dois faire quelques réserves. Il me paraît évident que l'auteur n'a pas produit une véritable trombe, mais seulement le mouvement rotatoire d'une masse d'air sans limites définies, avec aspiration vers l'axe du ventilateur. Une trombe, au contraire, marine ou terrestre, ce qui revient au même, est caractérisée par un tube cylindro-conique, d'une netteté parfaite, descendant des nues jusqu'au sol ou à la surface des eaux sans y exercer d'aspiration sensible. Les spires aériennes s'y propagent de haut en bas sous une forme géométrique : elles n'ont pas l'allure d'une rotation ordinaire, car leur mouvement, faible vers les bords de l'entonnoir, s'accélère progressivement à mesure que les spires se rétrécissent. Enfin, l'air extérieur qu'elles traversent avec une vitesse de translation horizontale considérable, ne semble affecté, sauf au ras du sol, que par la condensation de la vapeur qu'il contient et qui forme la gaine nébuleuse.

« Il est assurément curieux de voir l'aspiration d'un ventilateur produire, à la surface de l'eau d'un réservoir placé à 3 mètres au-dessous, des rides convergentes de manière à élever au centre une légère saillie conique de $0^m,1$ de hauteur, ou bien entraîner de fines gouttes d'eau, des pailles, etc., dans l'axe de l'aspiration ; mais cela n'a rien de commun avec les trombes qui, au contraire, affouillent la surface de l'eau et chassent violemment cette eau dans tous les sens, sauf celui qui pourrait figurer une aspiration.

— Photographie de la nébuleuse 1180 du catalogue général d'Herschel, par MM. Paul et Prosper Henry. Note de M. Mouchez.

« MM. P. et P. Henry, en continuant leurs travaux de photographies d'étoiles, ont

trouvé, dans la soirée du 27 janvier, sur un cliché qu'ils venaient de prendre dans la constellation d'Orion, une nébuleuse de 3′ à 4′ de diamètre qu'ils n'avaient pas aperçue en pointant leur lunette sur le ciel, et qu'ils ne purent apercevoir davantage pendant cette soirée avec l'équatorial de la tour de l'Est.

« Ils firent alors une deuxième épreuve de cette nébuleuse en doublant la durée de la première pose, qui n'avait été que d'une heure, et ils obtinrent une belle image de 25′ de diamètre Est et Ouest et de 15′ Nord et Sud, avec une étoile nébuleuse ou une condensation nébulaire un peu détachée vers le Sud.

« Les plus petites étoiles, très nettement venues sur le cliché, sont de 17e grandeur; elles sont de 16e sur les épreuves soumises à l'Académie. Nous avons pu constater ensuite que cette nébuleuse avait été découverte par Herschel au cap de Bonne-Espérance et désignée dans son catalogue, sous le n° 1180. Dans la soirée du 12 de ce mois, avec un ciel aussi pur qu'on peut l'avoir à Paris, je l'ai vaguement aperçue avec M. Bigourdan dans l'équatorial de 0m,32; mais l'éclat d'une étoile voisine de 6e grandeur en rendait la définition assez difficile.

« Nous apprenons, par le dernier numéro du journal l'*Observatory*, que cette nébuleuse vient d'être également photographiée, en Angleterre, par M. Roberts.

— Réponse à une note récente de M. Houzeau, sur une méthode pour déterminer la constante de l'aberration, par M. Lawy.

« M. Houzeau a publié, le 31 janvier, une note à laquelle je n'ai pu répondre immédiatement, n'ayant lu que trop tardivement les *Comptes rendus*.

« M. Houzeau prétend, dans cette communication, que le principe nouveau de la méthode développée par moi, pour la recherche de la constante de l'aberration, est le même que celui qu'il a déjà fait connaître en 1871, dans le XXXVIIIe volume des *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Belgique*. »

Après avoir décrit le procédé de M. Houzeau, M. Lawy ajoute :

« Le mode d'opération préconisé par M. Houzeau est certainement le plus singulier qui ait jamais été proposé aux astronomes pour l'étude d'un élément aussi délicat, qui doit être conclu avec la plus absolue rigueur.

« En usant de ce procédé et tout en se livrant aux recherches les plus laborieuses, je doute que l'on réussisse jamais à soupçonner même l'existence de la quantité que l'on désire déterminer.

« Ma méthode est basée sur la mesure des distances et sur un principe optique absolument nouveau ; son exécution, sur des propriétés géométriques également nouvelles, permettant d'éviter la plus légère source d'erreurs systématiques et fournissant la quadruple valeur de la constante de l'aberration.

« Il n'y a aucune analogie à établir entre les deux méthodes et je laisse intégralement à M. Houzeau la paternité du procédé imaginé par lui. »

Attrape !

— Sur un grès d'origine organique découvert dans les couches de houille du bassin de la Loire. Note de MM. Favacq et Grand-Eury, transmise par M. Milne-Edwards.

— L'inauguration des chemins de fer en France. Sa véritable date. Note de M. Léon Aucoc, membre de l'Académie des sciences morales et politiques.

« Il est question en ce moment de célébrer, pendant l'année 1887, le cinquantenaire de l'inauguration des chemins de fer en France. C'est une grave erreur historique. Les hommes spéciaux l'ont signalée; mais cette erreur leur paraissait tellement évidente qu'ils n'ont pas cru nécessaire de donner des détails qui empêcheraient l'opinion publique de se laisser égarer. Nous croyons utile d'appeler sur ce point l'attention de l'Académie.

« Quand on a quelque souci de faire rendre justice à l'initiative de l'industrie française en matière de chemins de fer, et de conserver intacte cette partie de l'honneur national, on ne peut pas laisser dire que c'est seulement en 1837 qu'un chemin de fer

transportant des voyageurs et des marchandises, à l'aide d'une locomotive, a été pour la première fois inauguré en France, entre Paris et Saint-Germain.

« Prétendre célébrer en 1887 le cinquantenaire des chemins de fer français, c'est méconnaître l'histoire, c'est abaisser le drapeau de la France devant plusieurs nations que nous avons devancées ou égalées au début. Est-ce donc faire acte de patriotisme ?

« Voici les faits, d'après les documents officiels, publiés par le ministère des travaux publics (1).

« La concession du chemin de fer de Saint-Étienne à la Loire (Andrezieux) date du 26 février 1823, celle du chemin de fer de Saint-Étienne à Lyon date du 7 juin 1826, celle du chemin d'Andrezieux à Roanne date du 27 août 1828, celle du chemin d'Épinac au canal de Bourgogne date du 27 avril 1830. Toutes ces concessions avaient été faites à perpétuité par des ordonnances royales. Vient ensuite la concession du chemin de fer d'Alais à Beaucaire, premier type des chemins de fer concédés temporairement, qui a été autorisée par la loi du 29 juin 1833. Le chemin de fer de Paris à Saint-Germain (Le Pecq) a été concédé le sixième, par une loi du 9 juillet 1835.

« Plaçons-nous maintenant au point de vue de l'ouverture à l'exploitation. Le chemin de fer de Saint-Étienne à Andrezieux a été ouvert le 1er octobre 1828 ; il avait 23 kilomètres de longueur. Le chemin de fer de Saint-Etienne à Lyon a été inauguré en partie le 1er octobre 1830, sur 15 kilomètres de longueur, de Rive-de-Gier à Givors ; l'exploitation des tronçons de Givors à Lyon et de Rive-de-Gier à Saint-Étienne a commencé le 1er avril 1832 et le 1er avril 1833. A cette dernière date, la ligne était complètement achevée ; sa longueur était de 57 kilomètres. Le chemin de Saint-Étienne à Roanne, qui avait 67 kilomètres, a été ouvert le 5 février 1834. Celui d'Épinac au canal de Bourgogne (27 kilomètres) l'a été en 1835. Le chemin de fer de Paris à Saint-Germain, qui avait alors 17 kilomètres, n'a été inauguré que le 26 août 1837.

« Ajoutons que les dépenses effectuées pour les chemins de fer à la fin de l'année 1834, avant la concession du chemin de Saint-Germain, montaient à près de 21 millions de francs.

« Les premiers chemins de fer étaient exclusivement destinés, il est vrai, d'après leur cahier des charges, au transport des marchandises, et la traction se faisait d'abord par des chevaux ou des machines fixes. Mais le transport des voyageurs, sur la ligne de Saint-Étienne à Lyon, a été organisé dès le mois de juillet 1832 ; en 1836, le nombre des voyageurs transportés sur cette ligne a dépassé 170,000. Enfin, c'est à la même date du mois de juillet 1832 que Marc Séguin, qui avait pris en 1828 un brevet d'invention pour la chaudière tubulaire, a employé, pour la première fois, sur la partie du chemin de Saint-Étienne à Lyon où les pentes le permettaient, le moteur qui complète les chemins de fer et leur donne leur véritable caractère, la locomotive.

« Il importe de rappeler ici l'époque à laquelle chacun des pays de l'Europe a commencé à exploiter des chemins de fer.

« C'est en 1825 que l'on a vu, pour la première fois, en Angleterre, des voyageurs avec des marchandises circuler en chemin de fer, à l'aide d'une locomotive, qui ne marchait pas d'ailleurs aussi vite que de bons chevaux.

« A partir de l'année 1828, l'Angleterre n'est plus le seul pays où ces nouvelles voies de communication aient été créées. Dans les 215 kilomètres ouverts à l'exploitation à cette époque, la France figure pour 18 kilomètres ; l'Autriche pour 30 ; le reste appartient à l'Angleterre. C'est en 1829 qu'a eu lieu le fameux concours dans lequel Georges Stephenson a présenté, pour le chemin de fer de Liverpool à Manchester, le type de la véritable locomotive, puissante, grâce à la chaudière tubulaire. On a soutenu, en Angleterre, que Stephenson n'avait pas connu le brevet d'invention pris en 1828 par Marc Séguin ; mais l'antériorité du brevet ne peut être niée. C'est en 1832 que la loco-

(1) *Situation des chemins français au 31 décembre 1885.—Documents statistiques sur les chemins de fer,* 1856.

motive est employée en France. En 1835, sur un total de 868 kilomètres, l'Angleterre en a 461, la France 142, l'Autriche 245 et la Belgique 20. En 1836, la Bavière commence à exploiter 7 kilomètres. En 1837, la Saxe en exploite 40. En 1838, la Prusse et la Russie exploitent : l'une 26 kilomètres, l'autre 28 ; les principautés et villes libres de l'Allemagne en exploitent 25. En 1839, le royaume de Naples en ouvre 42. En 1840, le grand-duché de Bade en exploite 18. En 1844, la Toscane en exploite 93. En 1848, a Hollande en ouvre 83, et le royaume de Sardaigne 80. En 1849, 28 kilomètres nouveaux sont ouverts en Espagne, 32 en Danemark, 27 en Suisse. La Suède et la Norvège n'ont commencé qu'en 1852, et le Portugal en 1854 ; les États pontificaux, la Turquie, la Grèce, la Roumanie sont venus ensuite.

« Quant aux États-Unis d'Amérique, c'est en 1830 qu'on a ouvert un chemin de fer de 24 kilomètres, qui a été exploité avec des chevaux jusqu'en 1831. C'est en 1832 seulement que l'usage de la locomotive a commencé à se répandre dans ce pays.

« Telle est la vérité. Elle fait honneur à la France, qui n'a été précédée que par l'Angleterre, et de bien peu d'années. Est-ce à des Français qu'il convient de la contester ?

— L'Académie procède à l'élection d'un correspondant pour la section de médecine et chirurgie, en remplacement de M. Chauveau, nommé membre de l'Académie.

Sur 50 votants, M. Leudet obtient. . . . . 41 suffrages. (Élu.)
M. Oré. . . . . 6 —
M. Lister. . . . . 1 —

— Sur l'ensemble des recherches paléontologiques faites dans les terrains tertiaires inférieurs des environs de Reims ; par M. V. Lemoine.

— Sur le mode de formation des bilobites striées. Note de M. Ed. Bureau.

— Action de la belladone et de l'opium associés, dans un cas de diabète aigu. Note de M. Villemin.

« Nous avons l'honneur de communiquer à l'Académie un fait thérapeutique qui nous paraît avoir la netteté d'une expérience de physiologie. Il s'agit d'un jeune artilleur, de haute stature et fortement charpenté. Depuis un mois ou deux, il perdait graduellement ses forces et s'amaigrissait d'une façon extraordinaire, son appétit est insatiable et la grande quantité d'aliments qu'il consomme ne le répare pas ; il est brisé, anéanti ; sa maigreur l'inquiète ; il dit avoir perdu 18 kilogrammes de son poids.

« L'analyse de l'urine, faite séance tenante, révèle la présence d'une grande quantité de glycose. Nous mettons immédiatement le malade au régime et au traitement classique des diabétiques (pain de gluten, viandes, abstinence de sucre et de féculents, alcalins, etc.), sans nous illusionner sur le succès de cette médication. Ayant fait recueillir l'urine des vingt-quatre heures et rechercher la quantité proportionnelle de sucre, nous constatons le chiffre énorme de 14 lit. 5 et 58 grammes de glycose par litre, ce qui fait une perte journalière de 841 grammes de sucre, presque 1 kilogramme.

« La situation de ce malheureux était donc extrêmement périlleuse. Au bout de huit jours, aucune amélioration ne s'annonçait ; les quantités d'urine flottaient entre 12 litres et 14 litres par jour, et les proportions de glucose ne changeaient pas sensiblement ; l'échéance fatale s'avançait à grands pas.

« Nous rappelant un malade atteint de diabète insipide que nous avions promptement guéri par l'association de l'opium à la belladone, nous tentâmes cette médication sur notre glycosurique. »

Suivant les doses graduelles essayées progressivement et sous l'influence de la double médication, le malade, au bout de quatre mois, vit les quantités d'urine et de sucre diminuer graduellement et la guérison arriver; mais quand on cessait la médication, tout revenait comme pécédemment. — Le malade ayant quitté l'hôpital, on ne sait ce qu'il est devenu.

— Sur la détermination de la position de la manivelle correspondant à une position donnée du piston dans une machine à vapeur. Mémoire de M. H. Léauté, présenté par M. Marcel Deprez.

— M. Cornil prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par le décès de M. Paul Bert.

— Sur l'application de la photographie aux nouvelles méthodes de M. Lœwy pour la détermination des éléments de la réfraction et de l'aberration. Note de M. Ch. Trépied, présentée par M. Mouchez.

— Observations des comètes de Barnard et Brooks, faites à l'équatorial de $0^m,38$ de l'observatoire de Bordeaux, par MM. G. Rayet et Courty, présentées par M. Mouchez.

— Sur les surfaces où la différence des rayons de courbures principaux en chaque point est constante. Note de M. K. Lipschitz (Extrait d'une lettre à M. Hermite).

— Sur certaine classe de suites récurrentes. Note de M. Maurice d'Ocagne, présentée par M. Poincaré.

— Sur les chaleurs spécifiques des liquides. Note de M. Marcellin Langlois, présentée par M. Cornu.

— Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique des liquides. Note de M. Negrean, présentée par M. Lipmann.

— Sur la période variable du courant dans un système électromagnétique. Note de M. R. Arnoux.

— Recherches physiques sur l'isomérie de position. Note de M. Alb. Colson, présentée par M. Cornu.

« Les trois carbures isomères, le paraxylène, l'orthoxylène et le métaxylène, constitués par des radicaux identiques, présentent un parallélisme remarquable dans leurs réactions chimiques. J'ai, en effet, réussi à transformer l'orthoxylène et le métaxylène en alcools, en glycols, en éthers, etc., isomériques avec les composés connus du paraxylène.

« Je me suis demandé alors si des corps aussi voisins par leurs propriétés chimiques n'étaient pas reliés par quelques relations physiques. Jusqu'ici ce sont les études calorimétriques qui m'ont donné les résultats les plus nets. »

— Action de l'oxyde de mercure sur quelques chlorures dissous. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

M. André étudie successivement l'action de l'oxyde de mercure sur les chlorures de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium, et termine ainsi cette nouvelle note :

« De l'étude dont je viens de donner sommairement les résultats, ainsi que de celle que j'ai publiée précédemment, il ressort que de semblables composés sont de véritables oxychlorures, présentant tantôt le même type de formule que l'oxychlorure vrai, tantôt un type un peu différent. Ces deux ordres de composés se rapprochent encore par leur extrême altérabilité au contact de l'eau.

« Je continue l'étude de corps analogues. »

— De l'action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures. Note de M. R. Engel.

« Dans une précédente communication (*Comptes rendus*, mars, 1886), j'ai montré par quelques exemples que « la solubilité des chlorures que l'acide chlorhydrique précipite de leur solution aqueuse diminue, en présence de cet acide, d'une quantité correspondant sensiblement à un équivalent du chlorure pour chaque équivalent d'acide chlorhydrique ajouté ». J'ai fait remarquer que cette loi, qui n'est qu'une loi approchée, est vraie surtout au début de la précipitation et que, pour plusieurs chlorures, les trois quarts du sel en solution sont précipités conformément à cette loi.

« J'ai poursuivi l'étude de ce fait complètement inattendu, et j'ai observé qu'il est très général.

« Les chlorures des métaux des familles les plus différentes, ceux qui cristallisent à l'état anhydre, comme ceux qui cristallisent avec de l'eau, les plus solubles comme ceux qui ont une solubilité moindre, obéissent à cette loi au début de leur précipitation par l'acide chlorhydrique, et l'on ne voit aucune relation entre le point à partir duquel la précipitation d'un chlorure s'en écarte et les autres propriétés physiques et chimiques de ce sel.

« Je citerai deux nouveaux exemples pris parmi les chlorures les plus solubles dans l'eau. »

Suivent les expériences sur ces deux chlorures : 1° le chlorure de magnésium; 2° le chlorure de calcium.

— Nouveau procédé de dosage de l'acide carbonique expiré et de l'oxygène absorbé dans les actes respiratoires. Note de MM. Hanriot et Ch. Richet, présentée par M. A. Richet. — Ce procédé repose sur le principe suivant que décrivent les auteurs.

« Notre procédé repose sur le principe suivant. L'air inspiré doit traverser un compteur à gaz (I) qui mesure son volume. L'air expiré traverse successivement deux compteurs (II et III) entre lesquels est placé un appareil qui absorbe l'acide carbonique. Il est clair que la différence de volume entre les compteurs I et III donnera le volume d'oxygène absorbé, et celle qu'accusent les compteurs II et III donnera le volume d'acide carbonique produit.

« Les gaz expirés passent par un flacon laveur, contenant très peu d'eau ; cette eau joue le rôle d'une soupade hydraulique de fermeture irréprochable : les gaz s'y refroidissent, puis ils arrivent au compteur II. Sur le trajet on a disposé un flacon plein d'eau communiquant par une tubulure inférieure avec un autre flacon vide. Cet appareil est destiné à amortir les changements brusques de pression, tels qu'il s'en produit dans des expirations fortes.

« Les compteurs (1) que nous employons sont des appareils de haute précision, fondés sur le principe des compteurs à gaz. Ils permettent de mesurer plusieurs mètres cubes avec une erreur maximum de 50 centimètres cubes, ainsi que nous avons pu nous en assurer dans des expériences préalables, en les faisant traverser par un même courant d'air.

« La principale difficulté était l'absorption de l'acide carbonique. Autant ce gaz est facile à doser quand il est pur, autant il échappe à l'action des réactifs quand il est mélangé à un grand excès de gaz inerte. Nous sommes arrivés à une absorption complète, en faisant passer les produits expirés dans une large éprouvette, haute de $1^m,50$, pleine de fragments de verre, et dans laquelle on fait tomber une pluie de lessive de potasse saturée, distribuée au moyen d'un tourniquet hydraulique. Un siphon qui s'amorce et s'arrête automatiquement permet de maintenir à un niveau constant le liquide qui s'amasse dans l'éprouvette. Nous avons pu constater que le gaz qui s'échappe du dernier compteur ne trouble pas l'eau de baryte.

« Nous avons déjà fait de nombreuses expériences pour doser l'acide carbonique expiré chez l'homme, à l'état normal. Nous reviendrons prochainement sur le détail de ces recherches, qui nous ont permis de constater quelques faits nouveaux.

— Que deviennent les formiates introduits dans l'organisme ? Note de MM. Gréhant et Quinquaud. — Avant de chercher ce que devient un formiate injecté dans le tube digestif ou dans le sang d'un animal, il a été nécessaire d'établir un procédé de dosage, aussi exact que possible, et c'est à quoi se sont appliqués les auteurs avec raison. Après un grand nombre d'essais, ils se sont arrêtés aux trois opérations suivantes :

1° Distillation dans le vide et au bain-marie de 50 centimètres cubes du liquide organique renfermant le formiate, on verse dans ce liquide 4 centimètres cubes d'acide

(1) Ils ont été construit sur notre indication par la maison Bruat.

sulfurique monohydraté. La distillation obtenue par la pompe à mercure est continuée jusqu'à ce que l'acide seul reste dans le ballon à long col;

2° Neutralisation du liquide distillé et contenant l'acide formique; puis évaporation réduisant le volume à 5 ou à 10 centimètres cubes;

3° Décomposition du formiate par l'acide sulfurique à l'aide d'un appareil spécial, et dosage de l'oxyde de carbone provenant de la décomposition du formiate, à l'aide d'une solution de protochlorure de cuivre dans l'eau qui absorbe ce gaz et permet ainsi de le doser.

Les procédés trouvés et reconnus exacts, voici comment les auteurs terminent leur note après les analyses qu'ils ont faites des liquides animaux auxquels ils avaient ajouté des formiates.

« Nous concluons de ces analyses que le formiate de soude injecté dans les voies digestives ou dans le sang passe en majeure partie dans les urines sans éprouver la moindre décomposition.

« En outre, d'autres expériences nous ont fait constater que ces mêmes urines ne contiennent pas de carbonate en excès. »

— Recherches sur la toxicité de la colchicine. Note de MM. A. Mairet et Combemale, présentée par M. Charcot.

« En résumé :

« 1° Le tableau symptomatique et les résultats microscopiques prouvent que la colchicine se comporte comme un poison irritant pouvant porter son action du côté de tous les organes, mais avec prédominance, toutefois, du côté du tube digestif et des reins.

« 2° La dose toxique minima de la colchicine chez le chien et chez le chat est variable, suivant que l'on introduit cette substance par la voie hypodermique ou par la voie gastrique. Dans le premier cas, cette dose est de 0 gr. 000571; dans le second, de 0 gr. 00125 par kilogramme du poids du corps.

« 3° L'action toxique de la colchicine se produit plus rapidement par la voie hypodermique que par la voie stomacale.

« 4° La colchicine s'élimine par divers émonctoires et en particulier par les urines; mais cette élimination est lente, et des doses non toxiques et relativement faibles (0 gr. 00016 par kilogramme du poids du corps) peuvent amener la mort dans l'espace de cinq jours.

« 5° La colchicine congestionne les extrémités articulaires et la moelle osseuse. »

— Des effets de la transfusion du sang dans la tête des animaux et de l'homme décapités. Note de M. J.-V. Laborde, présentée par M. Brown Sequard. — Pour répondre à la communication de MM. G. Hayem et G. Barrié sur les effets de la transfusion du sang après la décapitation (voir séance du 31 janvier, p. 349 de ce numéro), M. Laborde rappelle ses propres expériences de 1884 et 1885 qui lui permirent de prévoir, et indiquer en passant, la possibilité d'une application pratique dans certains cas d'affections cérébrales graves, anatomiquement caractérisées par l'anémiation ou par l'ischémie (apoplexie, épilepsie ischémiques, par exemple) et dans lesquelles la transfusion encéphalique pourrait avoir une efficacité immédiate et peut être persistante.

— Sur la morphologie comparée du cerveau des insectes et des crustacés. Note de M. H. Viallanes, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Observations sur le système nerveux des prosobranches ténioglosses. Note de M. E.-L. Bouvier, présentée par M. de Quatrefages.

— Les mâles du *Lecanium hesperidum* et la parthénogénèse. Note de M. R. Monier.

— Sur les recherches zoologiques poursuivies durant la seconde campagne scientifique de l'*Hirondelle*, 1886. Note du prince Albert de Monaco, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— M. Jules Garnier informe l'Académie qu'il est parvenu à obtenir industriellement du chrome pur, extrait de son minerai oxydé, le chromite de fer.

La méthode se compose de deux opérations : 1° séparation complète du sesquioxyde de chrome et du fer, combiné ou non ; 2° fusion réductrice du sesquioxyde de chrome, donnant le chrome métallique.

— M. Ch. Degagny adresse une note de physiologie végétale, intitulée : « Du rôle du noyau cellulaire dans l'emploi des hydrates de carbone ».

Séance du 21 février. — Détermination de la constante de l'aberration. Premier procédé d'observation, par M. Lœwy.

« Nous allons maintenant faire connaître successivement les propriétés géométriques sur lesquelles reposent les diverses méthodes destinées à l'évaluation de la constante de l'aberration. Nous commencerons par les deux procédés qui, au point de vue théorique, ont un peu moins de rigueur que la méthode générale, mais qui fournissent néanmoins dans la pratique des résultats avec une précision très élevée. Leur application est, en outre, très importante ; elle offre non seulement la possibilité d'envisager le problème d'une manière différente, mais elle fournit encore le moyen de déterminer en même temps, avec une grande exactitude, deux autres constantes physiques, la variation de la réfraction provoquée par un changement dans la température ou par un changement dans la pression atmosphérique. »

Suit le développement des diverses méthodes dont parle M. Lœwy et qui occupe six pages du *Compte rendu.*

— Sur une précédente communication de M. Faye relative aux trombes marines. Note de M. Mascart.

« En communiquant à l'Académie les curieuses expériences de M. Weyher, je m'étais abstenu d'y ajouter aucune interprétation pour ne pas faire renaître, au sujet des mouvements de l'atmosphère, une discussion qui me semblait épuisée.

« Dans la dernière séance, M. Faye a émis l'opinion que ces expériences n'ont rien de commun avec les trombes ; il a rappelé, à cette occasion, la Notice qu'il a publiée dans l'*Annuaire du Bureau des longitudes* de 1886 sur les treize tornados des 29 et 30 mai 1879 aux États-Uuis.

« Je manquerais peut-être à la déférence que je dois à notre éminent confrère si je passais sa communication sous silence. Je me suis empressé de lire cette Notice remarquable avec le plus grand soin dès qu'elle a paru ; je n'étonnerai sans doute personne si j'ajoute qu'elle ne m'a pas converti. »

Je n'étonnerai personne est du dernier galant.

— Sur le développement des pennatules (*Pennatula grisea*) et les bonnes conditions biologiques que présente le laboratoire Arago pour les études zoologiques. Note de M. H. de Lacaze-Duthiers. — Description enthousiaste de ses chers animaux, amour d'un père, sollicitude pour l'avenir de ces êtres adorés pour lesquels il va solliciter quelques fonds d'amis généreux de la science bien connus de l'Académie.

— Les plantes montagnardes de la flore parisienne. Résumé de la deuxième partie, par M. A. Chatin. — Cinq grosses pages le résumé.

— Sur l'orthobutyrate de chaux. Note de MM. G. Chancel et F. Parmentier, transmise par M. Debray.

« Dans ses recherches sur les équilibres chimiques, M. H. Le Chatelier (*Comptes rendus*, t. 100, p. 50 et 441) est arrivé à la relation approchée :

$$\frac{dx}{x} : \frac{k}{\delta} Q \frac{dt}{T^2},$$

relation donnant la variation de solubilité des différents corps avec leur chaleur de solution à saturation. Il résulte de cette expression que lorsqu'un corps se dissout, à

saturation, avec absorption de chaleur, sa solubilité doit croître avec la température, et qu'inversement, si un corps se dissout, à saturation, avec dégagement de chaleur, sa solubilité doit aller en diminuant quand la température augmente. Pour un certain nombre de substances, l'expérience semble conforme à ces conclusions, mais il n'en résulte pas, comme on va le voir, qu'elle soit générale. »

Conclusion après la preuve donnée :

« Par conséquent, la relation de M. Le Chatelier ne peut être considérée comme l'expression d'une loi dont on puisse tirer de nouvelles déductions certaines. »

— Sur la fluorescence rouge de l'alumine. Note de M. Lecoq de Boisbaudran (suite).

7° Alumine très fortement calcinée + Cr^2O^3,

8° Alumine modérément calcinée + Bi^2O^3,

9° Alumine très fortement calcinée + Bi^2O^3,

et examen de leur fluorescence dans le phosphoroscope après chaque calcination. Que de charbon brûlé et de temps perdu !

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un correspondant, pour la section d'économie rurale, en remplacement de feu M. de Vergnette-Lamotte.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 45 :

M. Houzeau obtient	22	suffrages.
M. Pagnoul —	13	—
M. Gayon —	8	—
M. Arloing —	2	—

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un nouveau tour de scrutin.

Au second tour de scrutin, le nombre des votants étant 46 :

M. Houzeau obtient	25	suffrages.
M. Pagnoul —	13	—
M. Gayon —	8	—

M. Houzeau, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

On ne peut qu'applaudir au triomphe de ce brave et intelligent Normand.

L'Académie procède ensuite à la nomination de commissions de prix chargées de juger les concours.

— Sur la ponte du phylloxera pendant la saison d'hiver. Note de M. A.-L. Donnadieu.

« D'après M. Balbiani, « le phylloxera du chêne parcourt le cycle entier de son évo-
« lution en une seule année. Il naît et meurt avec la végétation, et, au déclin de celle-ci,
« l'espèce n'est plus représentée que par les œufs fécondés qui hivernent dans leur
« cachette sur l'arbre. Chaque année, un nouveau cycle recommence, se poursuit et
« s'achève parallèlement pour l'arbre et pour l'insecte ». Je crois, au contraire, pouvoir conclure de mes observations que le cycle du phylloxera du chêne n'est pas interrompu pendant la période d'interruption de la végétation active.

« La saison d'hiver ayant été, cette année, particulièrement rigoureuse et se prolongeant beaucoup avec la même rigueur, a offert les conditions les plus favorables au genre d'études que je poursuis depuis longtemps. Pendant toute la saison hivernale, aussi bien en janvier que maintenant, j'ai pu observer, sur les branches des chênes, de très nombreuses colonies de phylloxeras, composées d'œufs en éclosion, de jeunes en voie de développement et d'adultes occupés à pondre. De son côté, pendant le même mois de janvier de cette année, M. Laborier a pu m'envoyer, de Saint-Gengoux-le-Royal (Saône-et-Loire), de très nombreux spécimens placés dans les mêmes conditions. »

— M. Th. Retault adresse un mémoire intitulé : « Oscillations des mers, des terres et du feu central. » Renvoi à une commission.

— M. C. Drobjasquin adresse, de Simpheropol (Crimée), un mémoire sur la périodicité dans les phénomènes de la dissociation.

— M. C. Rouget prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de médecine et de chirurgie.

— Observations de la comète Brooks faites à l'observatoire de Toulouse. Note de M. Baillaud, présentée par M. Tisserand.

— Sur la formule de quadrature de Gauss et sur la formule d'interpolation de M. Hermite. Note de M. P. Mansion, présentée par M. Hermite.

— Sur les systèmes orthogonaux formés par les fonctions thêta. Note de M. F. Caspary, présentée par M. G. Darboux.

— Sur le mouvement de l'air. Note de M. Ch. Weyher, présentée par M. Mascart.

— Détermination des flux de force des systèmes électro-magnétiques quelconques. Méthode de la servo-variation de l'induction. Note de M. G. Cabanellas.

— Sur une méthode de détermination du flux d'induction qui traverse un système électro-magnétique. Note de M. R. Arnoux.

— Sur les causes déterminantes de la phosphorescence du sulfure de calcium. Note de M. A. Verneuil, présentée par M. Frémy.

« Les recherches que je poursuis depuis longtemps et dont j'ai déjà présenté le résumé à l'Académie (*Moniteur scientifique*, novembre 1886, p. 1345, liv. 539) ont pour but de déterminer les causes qui activent la phosphorescence du sulfure de calcium.

« Je rappelle que, pour préparer le sulfure de calcium présentant une phosphorescence violette, il suffit de calciner un mélange formé de 100 parties de chaux de coquille d'*Hypopus vulgaris*, 30 de soufre et 0,02 de sous-nitrate de bismuth.

« Ayant reconnu que la chaux pure, traitée dans les mêmes conditions, ne produisait qu'une matière très faiblement phosphorescente, j'ai pensé que l'analyse de cette coquille permettrait de retrouver les corps qui lui communiquent à un si haut degré la propriété phosphorescente.

« L'analyse de la coquille d'*Hypopus* indique qu'elle renferme :

Chaux	54,95	Silice	0,02
Acide carbonique	43,26	Magnésie	0,01
Carbonate de soude	0,99	Acide phosphorique	traces
Chlorure de sodium	0,06	Matières organiques et pertes	0,67
Matières insolubles	0,04		

« Pour mettre en évidence le carbonate de soude et le sel marin, il suffit de traiter par l'eau bouillante la coquille pulvérisée; le liquide évaporé laisse cristalliser le mélange des deux sels, et l'expérience synthétique suivante démontre que la vive phosphorescence du sulfure de calcium obtenu avec la chaux de coquille est due principalement à ces deux matières.

« 100 parties de carbonate de chaux pur, imbibées d'une solution contenant 1 partie de carbonate de soude et 0.06 de chlorure de sodium, ont été calcinées au rouge vif. La chaux obtenue, ayant sensiblement la même composition que celle de la coquille, a été mélangée avec 30 pour 100 de soufre et 0.02 de sous-nitrate de bismuth en solution alcoolique, puis calcinée. Le produit possède une belle phosphorescence bleue, inférieure cependant, comme éclat, à celle obtenue avec la chaux d*Hypopus*.

« Mais, en doublant les quantités de carbonate de soude et de sel marin, on obtient un produit semblable à celui que donne la chaux de coquille dans les mêmes conditions; l'excès de fondant qu'on doit employer tient à la difficulté de reproduire un mélange aussi intime que celui de la nature.

« Il est ainsi démontré qu'on peut obtenir un très beau phosphore en ajoutant au carbonate de chaux par les corps étrangers que l'analyse révèle dans la coquille.

« Après avoir déterminé les conditions de production d'un sulfure de calcium très phosphorescent, j'ai dû rechercher l'influence que chacun des corps ajoutés pouvait exercer sur le développement de ce phénomène; les expériences suivantes répondent à la question que je viens de poser.

« 1° J'ai reconnu d'abord que le sulfure de calcium aussi pur que possible, préparé en traitant au rouge vif le carbonate de chaux par l'hydrogène sulfuré, puis par l'hydrogène à la même température, pour détruire le polysulfure formé, est dépourvu de phosphorescence notable lorsqu'on l'observe une seconde après l'insolation.

« Cependant ce sulfure, grillé pendant quelques secondes sur une lame de platine au rouge, brûle avec incandescence et possède alors une très faible phosphorescence blanche. J'attribue ce phénomène à la production du sulfate de chaux formé pendant le grillage. Ce qui semble le démontrer, c'est qu'il suffit de chauffer au rouge vif, dans un courant d'azote, du sulfure de calcium additionné de 10 pour 100 de plâtre pur pour lui communiquer une phosphorescence semblable à la précédente.

« On obtient un produit identique lorsqu'on traite au creuset la chaux pure par 30 pour 100 de soufre au rouge vif.

« 2° Étudiant alors l'influence du carbonate de soude, j'ai reconnu que le carbonate de chaux additionné de 1 pour 100 de ce fondant, puis chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, donne un sulfure possédant une phosphorescence blanc-verdâtre faible; la phosphorescence augmente et devient très nettement verte par le grillage.

« Même résultat lorsqu'on traite ce carbonate de chaux au creuset par 30 pour 100 de soufre.

« 3° Quant à l'influence du bismuth, je l'ai constatée en ajoutant 0.02 pour 100 de sous-nitrate de bismuth au carbonate de chaux. Ce mélange, calciné dans un courant d'acide sulfhydrique, ne possède qu'une faible phosphorescence blanche, due au sulfure de bismuth; la lumière émise augmente nettement après le grillage, à cause du sulfate de chaux formé, mais elle demeure blanche.

« Du carbonate de chaux, traité au creuset par 30 pour 100 de soufre avec 0.02 de sel de bismuth, donne le même résultat.

« Si l'on ajoute maintenant une petite quantité de carbonate de soude à l'un ou l'autre des produits ainsi obtenus, puis qu'on porte le mélange au rouge, la phosphorescence bleue se développe; elle est très vive.

« 4° Il me restait à étudier l'influence du sel marin. Le carbonate de chaux, additionné de 1 pour 100 de carbonate de soude, de 0.06 de sel marin et de 0.02 de sel de bismuth, donne, après calcination dans un courant d'hydrogène sulfuré, une matière plus phosphorescente que celle exempte de chlorure de sodium. La vivacité de la lumière émise augmente par le grillage; le résultat est encore, dans ce cas, le même que celui obtenu dans le creuset.

« De l'ensemble de ces faits, il résulte que le sulfure de calcium violet, préparé avec la coquille, doit sa vive phosphorescence à la fois au sel de bismuth, au carbonate de soude, au sel marin et au sulfate de chaux formé pendant la réaction; et comme, en forçant les quantités de carbonate de soude et de sel marin, on n'augmente pas notablement l'éclat du produit, on doit reconnaître que la coquille contient ces fondants dans les proportions voulues pour donner à peu près le maximum d'éclat.

« Les traces de silice et de produits non dosés jouent probablement un rôle analogue, mais leur action est négligeable, si on la compare à celle des corps que je viens de citer. S'il m'était permis, dans un travail encore bien incomplet, de donner mon opinion sur la cause générale du phénomène si remarquable de la phosphorescence du sulfure de calcium, je dirais que tous les corps précédemment cités agissent comme de simples fondants, et que toute matière capable de vitrifier la surface du sulfure de calcium sans la colorer rend ce produit très phosphorescent.

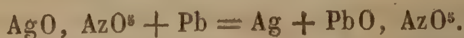
« Il acquiert, en effet, cette propriété à un degré plus ou moins élevé, mais toujours très supérieur à celui que lui donne le simple grillage, lorsqu'on le chauffe au rouge sur une lame de platine avec quelques centièmes de l'un des corps suivants : borax, carbonate de potasse, chlorure de sodium, carbonate de soude, sulfate de soude, silicate de soude, chlorure de barium, chlorure de strontium, fluorure de calcium, fluorure de baryum, hydrofluosilicate de baryum, cryolithe, etc.

« Tous ces corps agissent probablement en changeant l'état moléculaire du sulfure de calcium conformément aux vues émises par M. Becquerel.

« Je poursuis cette étude et j'espère avoir l'honneur de soumettre prochainement à l'Académie le résultat des expériences qui autorisent à généraliser cette idée. »

— Action de quelques métaux sur le nitrate d'argent en dissolution étendue. Note de M. J.-B. Senderens, présentée par M. Troost.

« Si, dans une solution étendue de nitrate d'argent, contenant au plus 20 grammes de sel par litre, on introduit une lame de plomb pur, il n'y a pas un équivalent d'argent précipité, quand la lame a perdu un équivalent de plomb, comme l'indiquerait l'équation :



$$AgO,\ AzO^5 + Pb = Ag + PbO,\ AzO^5.$$

« En effet, si l'on retire la lame quand elle a perdu 1 équivalent, on trouve que la liqueur n'a perdu que trois quarts d'équivalent d'argent environ. Lorsque tout l'argent est précipité, la lame de plomb a perdu 2 équivalents. Il s'est formé en même temps du nitrosonitrate diplombique, dont une partie se dissout dans la liqueur qu'il colore en jaune, tandis qu'une autre partie reste avec l'argent du dépôt. Le nitrosonitrate est décomposé à son tour et la réaction ne s'achève que lorsque la lame de plomb a perdu 3 équivalents; il s'est formé de l'azotite tribasique de plomb.

« On pourrait interpréter cette réaction en admettant que l'azotate neutre de plomb formé dans les premiers moments est ensuite décomposé par le plomb en excès. En effet, au début de l'expérience, il ne paraît pas se produire de nitrosonitrate. De plus, j'ai constaté que le plomb agit sur l'azotate neutre de plomb dissous, non seulement à chaud, comme on le savait déjà, mais encore à la température ordinaire. Toutefois cette dernière action est extrêmement lente et reste, même après plusieurs mois, très limitée; tandis que la conversion de l'azotate d'argent en nitrosonitrate de plomb s'opère en quelques heures et que sa transformation en azotite triplombique est achevée après deux ou trois jours.

« Le plomb n'est pas le seul métal qui, en agissant sur les solutions de nitrate d'argent, réduise l'acide azotique en même temps que l'argent est précipité. Le zinc, le fer, le cadmium, l'étain, l'antimoine, l'aluminium, employés à l'état de pureté, présentent des phénomènes analogues. »

— Sur un système d'oculaires destiné à augmenter le grossissement des petites lunettes. Note de M. Joseph Vinot, présentée par M. Cornu.

— Action de l'acide sulfurique sur la solubilité des sulfates. Note de M. R. Engel, présentée par M. Friedel.

« Certains sulfates ne paraissent pas susceptibles de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des sulfates acides.

« Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur la solution de semblables sulfates, on constate que la solubilité du sel diminue, mais suivant une loi différente de celle que j'ai observée pour les chlorures en présence de l'acide chlorhydrique. »

— Sur la reproduction des micas. Note de MM. P. Hautefeuille et L. Péan de Saint-Gilles, présentée par M. Debray.

« Les fluosilicates ont été souvent utilisés dans les opérations par la voie sèche. Ajoutés, en proportion convenable, à bien des substances infusibles ou difficiles à fondre, ils donnent des scories remarquables par leur grande fluidité. La solidification de ces scories, si elle est rapide, fournit des masses entièrement vitreuses; si elle est lente, elle peut, dans certaines conditions, fournir des substances cristallisées dont la synthèse régulière n'a pas encore été faite. Nous n'aborderons pas dans toute sa généralité la description des combinaisons complexes qui peuvent cristalliser parmi ces scories, c'est-à-dire dans le milieu le plus minéralisateur que l'on ait encore étudié et le plus difficile à régler en raison même de son énergie; nous nous bornerons dans cette note à faire connaître quelques-unes de nos expériences sur la fusion des éléments des micas avec le fluosilicate de potasse.

« En résumé, on peut préparer par la voie sèche des silicates cristallisés contenant de 1 à 2 pour 100 de fluor. Ces silicates peuvent être réunis au groupe des micas toutes les fois que leur composition ne s'écarte pas sensiblement de celle qui est assignée aux micas biotites ou aux micas lépidolites. »

— Observations relatives à une note de M. Boutroux concernant l'action de l'acide azotique sur le sucre, par M. E. Maumené.

« M. Boutroux dit n'avoir obtenu, par l'action du sucre et de l'acide azotique, que de l'acide saccharique $C^{12}H^{10}O^{16}$ et de l'acide oxalique $C^{12}H^{6}O^{24}$, ou $6\,C^{2}HO^{4}$; il lui aurait été impossible d'obtenir l'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16}$.

« Un instant d'attention suffit pour constater qu'il y a là une erreur.

« L'emploi de 1,6 d'acide azotique pour 1 de sucre ne peut, d'aucune manière, fournir une combustion aussi avancée que

$$C^{12}H^{12}O^{12} + O^{6} = C^{12}H^{10}O^{16} + 2\,HO$$

et à plus forte raison que celle qui donne l'acide oxalique.

« L'acide hexépique n'exige que O^{4}, et dans les conditions que j'ai indiquées cette quantité seule est fournie.

« L'acide hexépique peut être obtenu d'ailleurs en une troisième condition, par l'action de l'azotate de cuivre ou celle du tartrate de la liqueur de Barreswil.

« Je répète que cet acide est absolument identique à celui que M. Boutroux veut appeler *oxygluconique*. »

— Sur le sucrage des moûts et la fabrication des vins de sucre. Note de MM. D. Klein et E. Frechou.

Cette note est le contenu d'un pli cacheté, déposé par les auteurs le 5 octobre 1885, et ouvert, sur leur demande, dans le scrutin de ce jour.

« Par suite de la pénurie croissante des récoltes que donne la vigne, on a été conduit à ajouter de la saccharose aux cuves de vendage, soit pour augmenter la quantité du vin, soit pour suppléer au déficit des matières fermentescibles que fournit le raisin.

« Cette méthode, proposée par Chaptal au commencement du siècle, ne semble pas avoir été suffisamment étudiée; de nombreuses déceptions la firent bientôt abandonner.

« Lorsqu'on ajoute à du moût trop pauvre les quantités de saccharose qu'indique la théorie pour arriver à produire le degré alcoolique nécessaire à la conservation du vin, on observe les faits suivants :

« 1° Une fermentation brusque et tumultueuse, dont la durée varie de quatre à six jours, avec tendance manifeste à l'ascescence et à toutes les fermentations secondaires;

« Une production d'alcool de beaucoup inférieure aux prévisions.

« Le vin ainsi produit, quelle que soit d'ailleurs sa richesse alcoolique, est toujours d'une conservation difficile.

« Cette question, d'une importance capitale pour la viticulture, et dont on ignore la cause, est devenue le sujet de nos recherches, et nous pouvons assurer que nous l'avons résolue. On en jugera par les essais auxquels nons nous sommes livrés et les résultats qui en ont été la conséquence.

« Pour le premier de ces essais, nous avons introduit, dans deux flacons A et B, 500 grammes d'eau contenant une même quantité de sucre, un même poids de levure, d'acide tartrique et des éléments nécessaires à la fermentation; nous avions eu le soin d'intervertir préalablement le sucre introduit dans le flacon A. Après quinze jours de fermentation, nous avons constaté les faits suivants : le liquide du flacon A était limpide et d'une légère odeur aromatique, le degré alcoolique s'élevait à 5°,30; le flacon B, au contraire, offrait une forte odeur de vinaigre et de fermentation lactique; la quantité d'alcool était de 3°,20.

« Dans deux flacons C et D, nous avons introduit, le 3 septembre, en nous conformant le plus possible à la pratique suivie par nos viticulteurs, 500 grammes de moût de Noah (vigne américaine), additionné d'une même quantité de sucre; le sucre du fla-

con C avait subi l'inversion. Ces liquides examinés le 20 septembre ont fourni les résultats ci-après :

« Flacon C = liquide clair, d'une odeur franche de vin, degré alcoolique 8°,30; flacon D = liquide trouble, odeur acétique, degré alcoolique 5°.

« Une expérience faite avec du moût de Côt-Rouge a donné des résultats absolument identiques.

« Ces faits démontrent que les insuccès tenaient à la méthode suivie, et qu'il est relativement facile d'obtenir, avec une quantité d'alcool voisine de la théorie, des fermentations droites qui permettront à l'avenir de transformer des moûts de mauvaise constitution en vins de bonne qualité, très aptes à la conservation.

« Le mode opératoire appliqué à l'inversion du sucre ne souffre aucune difficulté pratique. On dissout, comme il est d'usage, dans l'eau bouillante, le sucre destiné à l'amélioration du moût, en prenant la précaution d'additionner cette eau d'une certaine quantité d'acide *tartrique* ou *sulfurique*. Une ébullition de quelques instants suffit pour transformer le sucre en glycose.

« Nous avons recherché, avec le plus grand soin, quelles sont les quantités d'acide nécessaires à cette transformation. Pour l'acide sulfurique, nous avons vérifié les faits suivants, déjà connus avant nos recherches : une dose de 2/1000 suffit pour intervertir presque complètement une solution à parties égales de saccharose et d'eau, après quarante-cinq minutes d'ébullition ; l'inversion est complète dans le même laps de temps et dans les mêmes conditions, si l'on emploie une proportion de 3/1000. Il est très aisé de se débarrasser de l'acide sulfurique, en ajoutant à la solution bouillante intervertie une faible proportion de carbonate de chaux, 5/1000 à 6/1000. La proportion de sulfate de chaux ainsi introduite dans le vin est insignifiante. En effet, on ajoute un maximum de 20 kilogrammes de sucre pour 2 hectolitres de moût, ce qui correspond à 60 grammes d'acide sulfurique monohydraté et à 81 gr. 60 de sulfate de chaux, c'est-à-dire 0 gr. 40 par litre, dose parfaitement admissible.

« On peut encore, surtout pour les vins de sucre, employer l'acide tartrique comme agent d'interversion, à la dose de 1/100 de la proportion de sucre; l'acide tartrique intervertit presque complètement, en une heure d'ébullition, une solution de saccharose et d'eau à parties égales : pour 20 kilogrammes de sucre et 2 hectolitres de moût on introduit donc 200 grammes d'acide tartrique, soit 1 gramme par litre, ce qui n'augmente que très faiblement l'acidité du vin et favorise sa conservation.

« Nous rappellerons que, d'après les travaux de M. Berthelot, il est reconnu que la saccharose ne subit la fermentation alcoolique en présence du *Saccharomyces cerevisiæ* qu'après avoir subi l'inversion sous l'influence de certains éléments de la levure et que le sucre interverti fermente directement. Il ne s'agit, dans cette Note, que d'appliquer ces notions à la pratique vinicole. »

— Contribution à l'étude des alcaloïdes. Note de M. Oechsner de Coninck, présentée par M. Berthelot.

« J'ai montré (*Comptes rendus*, 21 juin et 5 juillet 1886) que si l'on traite par la potasse, dans des conditions déterminées, les combinaisons des alcaloïdes pyridiques et quinoléiques avec les iodures de méthyle, d'éthyle, etc., il se produit des réactions colorées d'une très grande sensibilité, pouvant rendre des services dans la recherche de ces bases ; que la même réaction, appliquée à d'autres amines, notamment aux amines aromatiques, formait un caractère différentiel très net entre ces amines et les alcaloïdes ci-dessus désignés.

« Poursuivant, depuis lors, mes recherches dans des conditions identiques sur la spartéine et la nicotine, considérées comme des dipyridines, ne se comportant pas de la même manière, j'ai constaté que la première s'éloignait, par l'absence de réaction saline, des pyridines et des dipyridines, tandis que la seconde tendait à s'en rapprocher. »

— Recherches sur le mode d'action de la colchicine prise à dose thérapeutique et le

mécanisme de cette action. Note de MM. A. Mairet et Combemale, présentée par M. Charcot. — Nos expériences ont porté sur huit hommes, trois chiens, un chat..., et avec ça.

— Nouvelles études sur l'embryogénie des nematodes. Note de M. Paul Hallez, présentée par M. de Lacaze-Dulhiers.

— Sur la lacune sanguine périnerveuse, dite *artère spinale*, chez les scorpions et sur l'organe glandulaire annexe. Note de M. F. Houssay, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur le développement des nématodes de la betterave pendant les années 1885 et 1886, et sur les modes de propagation. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

« Au mois de novembre 1884, j'ai signalé l'apparition, dans les cultures de notre pays, des nématodes de la betterave; j'ai, en même temps, cherché à éclairer les agriculteurs français sur l'importance des dégâts dont ce parasite les menace et dont il a, depuis vingt ans, donné la mesure en Allemagne et particulièrement en Saxe.

« Pendant les deux campagnes qui se sont écoulées depuis, je me suis attaché à suivre le développement des nématodes à travers nos champs de betteraves, à mesurer l'étendue du mal qu'ils nous peuvent faire, à rechercher quels en sont les modes de propagation, à combiner enfin un procédé qui permette d'en arrêter la marche, sinon quand elle est dans son plein, du moins à ses débuts.

« Depuis 1884, les nématodes ont continué à se répandre dans nos cultures, mais la marche en a été lente.

« En 1885 et 1886, j'ai constaté leur présence sur des betteraves provenant de plus de vingt localités différentes, de l'Oise, de Seine-et-Oise et particulièrement de l'Aisne. Dans le Nord également, la présence des parasites a été reconnue sur divers points.

« Pour donner une idée de la marche lente, mais régulière du mal, il me suffira de dire que, sur la ferme de Gonesse, exploitée par M. S. Tétard, on ne comptait, en 1884, qu'une grande tache de 10 ares à 32 ares, et quelques autres plus petites; qu'en 1885, 2 hectares ou 3 hectares avaient reçu la visite des nématodes; qu'en 1886, 10 hectares au moins étaient ravagés par eux.

« La constatation de désastres aussi grands devait, naturellement, m'engager à rechercher les voies par lesquelles les nématodes se propagent. On en connaissait déjà plusieurs sur lesquelles M. le professeur Kuehn a depuis longtemps insisté. C'est d'abord, et avant tout, le retour aux champs des boues provenant du lavage des betteraves; c'est ensuite l'emploi d'instruments agricoles ayant servi à la préparation de terres nématodées; mais à ces causes de propagation, il convient certainement d'en ajouter d'autres.

« C'est ainsi que, dans ces derniers temps, on a pensé que peut être des graines récoltées dans des pays contaminés avaient pu amener les nématodes dans d'autres régions; l'examen que j'ai fait de graines ayant certainement cette origine me porte à croire cependant que rien n'est à craindre de ce chef.

« Mais j'ai, de mon côté, découvert un mode de propagation inattendu sur lequel je dois appeler l'attention. Celui-ci résulte de l'emploi de fumiers provenant d'animaux nourris avec des pulpes de betteraves nématodées; les nématodes, en effet, peuvent impunément traverser l'appareil digestif de ces animaux.

« Pour le démontrer, j'ai, à deux reprises différentes, nourri pendant huit jours des moutons à l'aide de débris de betteraves nématodées. Les déjections de ces moutons ont été ensuite étudiées au microscope. J'y ai retrouvé un grand nombre de nématodes mères dont les unes coupées par la dent de l'animal doivent être sans danger, dont les autres saines et bien entières se montraient pleines d'œufs prêts à s'ouvrir; à trois reprises même j'ai pu, sous l'objectif, voir ces mères mettre en liberté de petites anguillules vivantes et agiles.

« Les circonstances ne m'ont pas permis de soumettre de grands animaux, bœufs et vaches, à la même expérimentation; mais l'essai précédent suffit, je crois, à montrer le danger que présente l'emploi, par la culture, de fumiers provenant d'animaux nourris

de pulpes nématodées. J'ajoute, cependant, que si ces pulpes proviennent de la diffusion ou de tout autre procédé dans lequel intervient une chaleur de 70° à 80°, le danger disparaît. M. Kuehn a démontré, en effet, qu'à 60° tous les nématodes sont tués.

« Désireux de donner aux faits que j'avais ainsi observés la sanction de la pratique, j'ai semé des betteraves en pots dans un sable vierge, pris à la carrière, puis additionné d'une petite quantité de déjections nématodées, et j'ai pu, dans ces conditions, au bout de quatre mois, retrouver près des maigres racines que ce semis m'avait fournies des nématodes de formation nouvelle, en petit nombre, il est vrai, mais en nombre suffisant cependant. »

— De la formation du bois gras dans le sapin et l'épicéa. Note de M. Emile Mer, présentée par M. Duchartre.

— Sur les oscillations qui se sont produites pendant la période primaire dans le bassin de Laval. Note de M. D. Œhlert, présentée par M. Hébert.

— Sur la constitution géologique de la Montagne-Noire. Note de M. J. Bergeron, présentée par M. Hébert.

Séance du 28 février 1887. — M. le Secrétaire perpétuel ayant présenté, dans la précédente séance (il n'y a pas trace de cette présentation dans le *Compte rendu* du 21 février), un ouvrage de MM. Charcot et P. Richer, intitulé « Les Démoniaques dans l'art », M. Charcot indique le but et le caractère de cet ouvrage.

— Détermination de la constante de l'aberration ; premier et second procédé d'observation ; par M. Lœwy.

— Sur les grands mouvements de l'atmosphère et sur la dernière Note de M. Mascart (21 février) ; par M. Faye. — Nous allons publier cette réponse *in extenso* parce qu'elle résume la théorie de l'auteur, pour laquelle il lutte depuis longtemps. Nous la faisons suivre de la réponse de M. Mascart qui remet tout en question.

« M. Mascart dit, dans cette Note, qu'il n'accepte pas le patronage de toutes les idées que M. Faye attribue aux météorologistes. Telle serait, par exemple, la conception d'un tube rétréci comme une trompe d'éléphant, par lequel devrait passer tout l'air aspiré des régions inférieures, tuyau qui n'aurait que la consistance d'un simple brouillard et se comporterait néanmoins comme s'il avait les parois rigides d'une cheminée d'usine... Il n'a, pour sa part, rien dit de semblable ; il ignore si une conception aussi étrange a été émise quelque part.

« Cette opinion est vieille comme le monde ; j'en ai recueilli l'expression à toutes les époques de l'histoire, et je m'étonne que notre honorable et savant confrère M. Mascart n'ait jamais entendu parler de trombes dont le tube aspire les eaux de la mer, des rivières ou des étangs (1). Je n'ai pas eu à prêter cette opinion aux météorologistes : ils l'ont eux-mêmes exprimée en toute occasion, et sans chercher bien loin dans le passé, M. Mascart en trouverait tout près de lui de nombreux exemples. C'est ainsi qu'aux États-Unis un observateur habile et consciencieux a été obligé de rechercher si les tornados pompent bien l'eau des rivières qu'ils traversent (2). Plus près de lui encore et tout récemment, il était question de cet étrange phénomène dans la *Revue scientifique* du 31 octobre 1885, sous la signature d'un météorologiste distingué, à propos d'une trombe observée récemment en Suède :

« La colonne ainsi formée, qui avait une hauteur d'environ 200 mètres sur un dia-
« mètre d'environ 30 mètres, absorba l'eau du lac de Säby de telle sorte que W... put
« découvrir le fond sur une grande distance. M. le capitaine Abergh dit avoir observé,

---

(1) Voir, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1875, la Notice intitulée : *Défense de la loi des tempêtes.*

(2) Voir, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1886, la Notice *Sur les treize tornados* des 29 et 30 mai 1879, p. 768.

« par des marques sur des pierres au bord du lac, que le niveau s'en était abaissé de « 1 mètre après l'apparition de la trombe. »

« Un lac doit bien avoir environ une lieue carrée de superficie. A ce compte, la trombe, en passant, lui aurait enlevé 16,000,000 mètres cubes d'eau. C'est à peu près le débit du Mississipi à son embouchure. Malheureusement, on n'a pas cherché, comme M. Finley aux États-Unis, en quel endroit cette trombe a bien pu déposer l'énorme masse d'eau qu'elle aurait absorbée dans son vaste entonnoir.

« Je félicite M. Mascart de ne pas accepter cette opinion si répandue que les trombes pompent l'eau de la mer ou des lacs ; mais il a bien tort de croire que je l'aurais gratuitement attribuée aux météorologistes pour les tourner en ridicule. Il s'agit, je le répète, d'un préjugé vieux comme le monde, qui subsiste encore aujourd'hui, et dont il est facile de retrouver l'influence jusque dans les idées et les théories des savants de notre époque.

« Mais je passe au grand, à l'unique argument invoqué par M. Mascart à l'appui des théories actuelles. Je veux parler de la composante centripète que les météorologistes retrouvent dans les mouvements de l'air des cyclones :

« La pratique de chaque jour, dit-il, et le dépouillement des observations les plus « précises montrent que, autour d'un cyclone dont le centre ne peut être déterminé « autrement que par le minimum barométrique, le vent a toujours une composante dirigée « vers le centre. *Voilà le fait..... Si ce fait est admis, et il a pour nous la clarté de l'évi-« dence, toute théorie valable doit l'expliquer.* »

« Je retiens cette dernière phrase pour l'appliquer à mon tour aux théories que l'on m'oppose. Quant à la question posée par M. Mascart, elle n'est pas si simple qu'il paraît le croire. Je dois à mon ancienneté comme météorologiste, car, sous ce rapport, je date de l'époque où la météorologie se faisait presque uniquement dans nos observatoires, d'être assez bien au courant de l'histoire et de la marche de cette science. Ce n'est pas sur les indications du baromètre, mais sur les seules flèches du vent que la nature cyclonique des tempêtes a été reconnue. Or le phénomène qui a été ainsi révélé aux hommes qui ont découvert les belles lois des tempêtes, c'est justement la circularité du mouvement de l'air. Leur procédé était bien simple pour déterminer le centre de la tempête : il consistait à porter sur une carte les flèches de vent observées par les navigateurs à la même heure, en divers points, et à faire glisser sur la carte un transparent couvert de circonférences concentriques, de manière à faire coïncider autant que possible ces flèches avec ces circonférences. Leur centre commun désignait alors le centre des girations, et la série de ces centres, déterminés de jour en jour, donnait la trajectoire de la tempête.

« Il est bien curieux de voir que, dès cette époque, les météorologistes qui n'avaient rien recueilli, rien observé, mais qui, depuis Franklin, étaient imbus de l'idée que toutes les tempêtes devaient être des phénomènes d'aspiration, réclamaient la composante centripète dont vient de parler M. Mascart et dont les vrais auteurs de la découverte ne se préoccupaient pas. Ces auteurs, peut-être embarrassés devant les réclamations des météorologistes, leur répondaient humblement : *Nous ne cherchons pas comment les tempêtes se forment, mais comment elles marchent.* Il est bien heureux qu'ils se soient dégagés des idées régnantes, autrement ils n'auraient rien trouvé du tout. Il est heureux aussi, il faut l'avouer, que leurs travaux aient porté sur des régions voisines des tropiques et non sur les nôtres ou sur les côtes de Norvège, parce qu'ils ont eu à étudier le phénomène cyclonique dans sa simplicité première. Plus près des pôles, les cyclones se déforment en se dilatant outre mesure, et parfois même se segmentent. Leur mouvement de translation est plus rapide et influe davantage sur la direction des flèches de vent. En un mot, le phénomène se complique alors d'influences qui n'ont aucun rapport avec une aspiration centrale.

« Vous voyez donc que, dès l'aurore de cette grande découverte, les météorologistes sont intervenus pour imposer leur stérile préjugé des tempêtes d'aspiration. Il leur fallait

avant tout des spires convergentes, et, de fait, ils ont fini par en trouver là où le phénomène perd de sa netteté première.

« M. Mascart croit qu'il y a là un fait simple et décisif. Il n'en est rien : le seul fait parfaitement établi, c'est la circularité de tout cyclone à son origine (1) ; ce qu'il reste à étudier, ce sont les déformations qu'il subit plus tard dans sa marche vers nos latitudes.

« Mais ce qui est bien autrement frappant que ce détail de la composante plus ou moins centripète du vent dans les tempêtes déjà altérées, ce qui fait le plus grand honneur à notre siècle, c'est la découverte du mouvement régulier de translation des tempêtes. Nous cherchons seulement comment les tempêtes marchent, disaient alors les vrais auteurs de ce grand progrès, et ils sont parvenus ainsi à l'une des plus belles lois de la nature.

« C'est également une des plus glorieuses applications de la science que celle qui consiste à tirer parti de ces lois pour signaler les tempêtes, trois ou quatre jours d'avance, de l'Amérique à l'Europe, par-dessus les 1,500 lieues de l'océan Atlantique, sur l'hémisphère boréal, ou bien de l'île Maurice à l'île de la Réunion sur l'hémisphère austral. Eh bien ! voici le cas d'appliquer la prescription de M. Mascart, que je citais tout à l'heure. Le transport régulier des tempêtes est un fait bien établi, qui a même pour lui l'éclatante confirmation d'une application courante : *toute théorie valable doit donc l'expliquer ;* et, si la théorie des météorologistes ne l'explique pas, M. Mascart en aura lui-même proclamé d'avance la condamnation.

« Il serait vraiment pénible d'énumérer les efforts que les météorologistes ont faits en vain depuis une vingtaine d'années pour faire rentrer ce grand phénomène dans leurs théories. Toutes leurs tentatives ont échoué ; il a bien fallu venir l'avouer devant le monde savant. C'est ainsi que l'auteur du plus récent Traité de Météorologie publié en Allemagne est forcé de dire, après 160 pages de discussions savantes sur la dynamique de l'atmosphère : *Concluons qu'aucune des théories que nous venons d'exposer ne suffit, à elle seule, pour expliquer complètement le mouvement de translation des cyclones.* Et il ajoute que l'examen qu'il vient de faire de ces théories ne lui permet pas de voir comment on pourrait les combiner (2).

« Et ce n'est pas ici sur un détail de mince et douteuse portée, comme la composante centripète dont parlait notre savant confrère M. Mascart, qu'échoue la doctrine des météorologistes, c'est sur le fait le plus important, le plus significatif de toute la science. A quoi devons-nous donc attribuer cet échec évidemment irrémédiable ? C'est à l'erreur du point de départ de cette infortunée théorie.

« Non, l'origine des tempêtes n'est point en bas, au sein d'une atmosphère généralement calme, mais en haut, dans les vastes fleuves aériens qui coulent à grande vitesse bien au-dessus de nos têtes.

« Faisons maintenant la contre-partie, et voyons si ma théorie réussira, là où celle des météorologistes est forcée d'abdiquer. Et d'abord, examinons comment doivent se comporter les grands mouvements supérieurs de notre atmosphère. Tout le monde sait que l'air surchauffé qui s'élève dans les régions équatoriales se déverse ensuite vers les pôles. A cause de l'inégale distribution des continents et des mers, ce n'est pas en une nappe continue que s'opère ce déversement, mais en formant çà et là de vastes courants, des fleuves aériens comme ceux de la mer. Si la Terre était immobile, chaque courant marcherait par la ligne la plus courte, dans le sens de son méridien ; mais la rotation de notre globe leur imprime une seconde courbure très prononcée. Or les masses d'air, que la chaleur solaire a fait monter avec leurs cirrus dans une couche supérieure, y

---

(1) Cette circularité des cyclones dans les régions intertropicales est d'autant plus frappante que c'est seulement dans ces régions qu'on devrait, d'après la théorie de l'aspiration, observer un mouvement presque exclusivement centripète.

(2) *Lehrbuch der Meteorologie, im Auftrage der Direktion der deutschen Seewarte,* bearbeitet von docteur A. Sprung (1885), p. 270.

arrivent avec une vitesse moindre de l'ouest à l'est. Elles doivent donc rester un peu en retard sur la rotation des parallèles qu'ils traversent, et leur mouvement résultant sera pour nous dirigé vers l'ouest, avec une composante vers le pôle qui se retrouvera partout, parce qu'elle est due à la hauteur de chute. Le même courant, chargé ordinairement de cirrus, arrivera bientôt dans une couche de même rotation : alors le mouvement aura simplement lieu vers le pôle. Mais, en descendant de plus en plus, pendant qu'en bas les alizés vont, en rasant le sol, vers l'équateur, il acquiert une vitesse de rotation constamment supérieure à celle des couches où il se meut. Il doit donc marcher à la fois vers l'est et vers le pôle. L'existence de pareils fleuves aériens animés d'une vitesse d'abord médiocre, mais croissante et marchant à certains moments du train d'un convoi express de chemin de fer, a été maintes et maintes fois constatée par divers genres d'observations et, en particulier, de la manière la plus directe par les aéronautes.

« Si maintenant on compare ces courants supérieurs aux trajectoires des cyclones sur les deux hémisphères, on est frappé de leur identité. Même mouvement vers l'ouest à l'origine, même mouvement vers le pôle à 35° de latitude, même mouvement vers l'est dans les zones tempérées avec la même composante vers l'un ou l'autre pôle pendant tout le trajet. Ainsi les trajectoires des cyclones sont la projection géométrique, sur le sol, des courants supérieurs. C'est donc dans ces fleuves supérieurs, qui d'ordinaire charrient les cirrus, que les cyclones prennent naissance.

« Et en effet des mouvements giratoires sont le propre de nos fleuves où règnent souvent d'un bord à l'autre de notables différences de vitesse. Là s'emmagasine, sous forme de girations, la force vive due à ces différences de vitesse. Or, dans nos rivières, des girations affectent une figure de cône renversé, à axe vertical ; ils descendent parfois jusqu'au fond, jusqu'au lit sur lequel ils épuisent, par un affouillement rapide, la force vive accumulée en haut dans leur vaste entonnoir. De même les girations nées dans les courants supérieurs de l'atmosphère descendront jusqu'au sol et y marqueront leur passage rapide par des destructions de toute sorte. Quant aux cirrus, lorsqu'ils seront abondants et que les couches inférieures de l'atmosphère seront chaudes et humides, leur descente fera naître les averses violentes, les orages et la grêle (1), voire même les tornados inférieurs qui accompagnent les cyclones dans les régions tempérées (2).

« Ainsi, la grande circulation aérienne conduit aux trajectoires des tempêtes et les explique ; réciproquement, l'étude de ces trajectoires nous éclaire sur la nature et le rôle de ces courants supérieurs.

« Voilà bien succinctement l'exposé de ma théorie. C'est à l'Académie de juger si elle n'est pas trop au-dessous du problème grandiose qui se posait devant nous depuis trois quarts de siècle. »

Réponse à M. Faye; par M. Mascart.

« Je suis très heureux que M. Faye ait bien voulu s'expliquer si nettement sur la question capitale de la direction du vent dans les cyclones.

« D'après mon éminent confrère, le centre d'un cyclone ne doit pas être défini, comme je le croyais, par le minimum barométrique, mais en appliquant sur une carte un transparent couvert de cercles concentriques, de manière à faire coïncider autant que possible ces circonférences avec les flèches du vent. J'accepterais volontiers cette définition si elle donnait un point déterminé ; malheureusement, les observations ne s'y prêtent pas davantage, et il est impossible de trouver un centre commun par une telle construction.

« Les cyclones auraient un mouvement *sensiblement* (pourquoi pas tout à fait ?) circulaire à leur naissance et se déformeraient ensuite dans leur propagation. Mais alors les cyclones *déformés* que l'on observe en Amérique, sur l'Atlantique et en Europe, et dans

(1) Voir, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1877, la Notice *Sur les orages et sur la formation de la grêle.*

(2) Voir, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1886, la Notice *Sur les treize tornados* des 29 et 30 mai 1879 aux États-Unis.

lesquels le vent a une composante centripète si marquée, ne sont-ils plus des cyclones véritables, et pour ceux-là M. Faye admettrait-il que l'air ne descend pas?

« Je n'ai, en ce qui me concerne, aucune théorie à défendre et, par suite, aucune explication à donner sur la propagation des cyclones. Je constate seulement que la théorie de M. Faye conduit à une conséquence contraire aux faits les mieux observés depuis trente ans, même sous les tropiques.

« Mais c'est justement sur ces faits que nous ne sommes pas d'accord, puisque M. Faye les conteste et tient pour le mouvement circulaire : il paraît inutile alors d'aller plus avant dans la discussion. »

— Note sur la mesure des plaques photographiques du passage de Vénus sur le Soleil de 1882; par M. Bouquet de la Grye.

— Sur la phosphorescence du sulfure de calcium, par M. Edmond Becquerel. — Suite des complications.

— Sur la fluorescence rouge de l'alumine. Note de M. Lecoq de Boisbaudran. — Suite des calcinations.

— Le tremblement de terre du 23 février 1887, à l'observatoire de Marseille. Note de M. E. Stephan, transmise par M. Mouchez. — « En résumé, l'effet du tremblement de terre à Marseille s'est heureusement borné à peu de chose : l'amplitude des mouvements du sol a été très faible; car, en ville, il ne s'est produit nulle part de dégâts sérieux. En divers points, et à l'observatoire même, des pans de mur isolés et très instables sont demeurés debout. Cependant ce phénomène a été remarquable par sa longue durée, et, d'après l'assertion de personnes fort âgées et peu impressionnables, je crois qu'il ne s'en est pas produit d'aussi intense dans cette région depuis une soixantaine d'années. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination des commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1887.

— M. le général Perrier offre à l'Académie, au nom du Ministre de la guerre, diverses cartes publiées par le service géographique de l'armée.

— M. A. Houzeau, nommé correspondant pour la section d'économie rurale, adresse ses remerciements à l'Académie.

— M. Villemin prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par le décès de M. Paul Bert.

— Observations de la nouvelle comète Barnard (1887) et de la nouvelle planète (265) Palisa, faites à l'observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest); par M. G. Bigourdan. Communiqué par M. Mouchez.

— Sur une nouvelle méthode permettant de déterminer la parallaxe du soleil à l'aide de l'observation photographique du passage de Vénus. Note de M. Obrecht, présentée par M. Cornu.

— Note additionnelle sur la mesure de l'aberration; par M. J.-C. Houzeau. — « Les remarques de M. Lœwy (*Comptes rendus*, t. 104, p, 396), au sujet de la note que j'avais adressée à l'Académie dans la séance du 31 janvier dernier, reposent sur une erreur matérielle. La disposition que j'ai proposée en 1871 revient à celle d'un sextant à ouverture fixe. Les mots *le procédé du sextant* sont employés dans mon Mémoire à titre de comparaison. Or, dans un sextant dont l'ouverture est constante, si deux étoiles ont été vues en coïncidence, on pourra toujours superposer de nouveau les images, chaque fois qu'on le voudra, pourvu que la distance angulaire des deux astres ne change pas. Si, au contraire, cette distance varie légèrement, au lieu d'une superposition des images, on n'aura plus qu'une appulse, et l'on pourra mesurer l'écart. L'objection d'images instables qui se fuiraient, sur laquelle M. Lœwy fonde son argumentation, ne s'applique donc pas. D'ailleurs, comment est-il possible de m'opposer les effets de vitesses diurnes inégales, lorsque j'ai traité notamment le cas de deux étoiles situées l'une et l'autre dans l'équateur?

« Quant à l'analogie entre la discussion du problème dans le travail récent de M. Lœwy (*Comptes rendus*, t. 104, p. 455) et dans mon mémoire de 1871 (*Mémoires de l'Académie de Belgique*, t. 38), je laisse aux astronomes à l'apprécier. »

— Sur les surfaces applicables. Note de M. E. Amigues.

— Sur le produit de deux sommes de huit carrés. Note de M. X. Antomari, présentée par M. G. Darboux.

— Théorème sur les complexes linéaires. Note de M. V. Jamet, présentée par M. Poincaré.

— Sur l'entropie. Note de M. Félix Lucas.

— Des coefficients d'affinité chimique. Note de MM. P. Chroustchoff et A. Martinoff, présentée par M. Berthelot.

« On sait que Berthollet avait énoncé, dans une première ébauche d'une théorie générale des transformations chimiques, la règle suivante :

« *Les actions chimiques des corps sont simplement proportionnelles aux nombres présents de leurs équivalents.*

« Des recherches expérimentales entreprises par Debus, Bunsen, Malagutti, Chizynski, Morris, etc., ont amené plusieurs chimistes à constater des lois bien plus compliquées, auxquelles serait assujetti le phénomène de la transformation. On a cru pouvoir arriver à reconstituer la règle de Berthollet en introduisant certains coefficients, qu'on a désignés du nom de *coefficients d'affinité chimique*. Ces coefficients numériques donneraient même la mesure de l'affinité propre aux différents corps. Les recherches classiques de M. Berthelot ont toutefois démontré qu'une des formes de ces coefficients d'affinité, forme particulière connue sous le nom d'*avidité* des acides pour les bases, ne possédait pas le caractère d'une vraie constante. Ces conclusions importantes de M. Berthelot nous ont amenés à faire la revision expérimentale de l'une des méthodes par lesquelles on avait cru pouvoir déterminer ces coefficients.

« Le principe de la méthode, dont Debus s'était servi pour la première fois, est le suivant : on dissout deux sels (par exemple $CaCl^2$ et $MgCl^2$) dans de l'eau, puis on y ajoute une substance capable de produire un précipité avec les deux sels dissous (par exemple de l'acide phosphorique ammoniacal); la substance étant prise en quantité insuffisante pour précipiter la totalité des deux sels, on déduit de l'analyse du précipité mixte la valeur numérique des coefficients de partage entre l'acide et les deux bases. En parcourant les détails des expériences instituées d'après ce principe, nous avons cru entrevoir la superposition de plusieurs phénomènes, simultanés ou consécutifs, accompagnant la formation des précipités mixtes. Voici les expériences que nous avons faites dans le but d'élucider cette question. »

Suivent les expériences pour lesquelles nous renvoyons au *Compte rendu*.

« Nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes de l'ensemble de ces résultats de nos expériences :

« 1° La composition *primitive* des précipités mixtes, formés par un mélange de sels en nombres égaux d'équivalents, se rapproche d'une répartition symétrique, avec 50 pour 100 environ de chacun des sels insolubles ;

« 2° Le phénomène de la précipitation est constitué, dans des cas pareils, par la superposition de deux phases distinctes, savoir : d'une répartition toute mécanique *selon les chances de rencontre* initiale des trois corps mélangés, et d'une transformation secondaire (simultanée ou consécutive) des précipités une fois formés, par les liqueurs environnantes ; cette réaction secondaire se produisant avec une vitesse variable ;

« 3° Ni la composition initiale, ni la composition finale (d'équilibre stable) des précipités ne peuvent servir à donner des coefficients d'affinité chimique. On n'arrive pas à dégager des constantes caractéristiques de l'affinité par la méthode de la précipitation simultanée. »

— De l'action de la chaleur sur l'heptène. Note de M. Adolphe Renard, présentée par M. Berthelot. — Conclusion : « Des faits qui précèdent, il résulte donc que

l'heptène, sous l'influence de la chaleur, se décompose principalement en toluène et hydrogène, en même temps que prennent naissance une certaine quantité de ses homologues inférieurs, l'hexène et le pentène. Quant à la benzine, elle provient sans doute d'une destruction partielle de l'hexène, analogue à celle en vertu de laquelle le toluène prend naissance aux dépens de l'heptène. »

— Sur les caractères de l'affaiblissement éprouvé par la diastase sous l'action de la chaleur. Note de M. Em. Bourquelot. — A la suite de ses nouvelles expériences, l'auteur conclut de la sorte :

« Ainsi, la diastase affaiblie, même employée en excès, a perdu le pouvoir de pousser la dégradation de l'amidon jusqu'à sa dernière limite. D'autre part, cette même diastase affaiblie accomplit les premières phases de la réaction aussi rapidement que la diastase naturelle. Si l'on envisage ces deux ordres de faits, dans l'hypothèse que j'ai exposée plus haut sur le mécanisme de l'action du ferment, on se trouve amené à penser que ce n'est pas la quantité du ferment qui diminue, mais que c'est sa qualité qui s'est modifiée, à moins pourtant que l'on n'admette qu'il y a dans la diastase naturelle deux ou plusieurs ferments solubles mélangés, et que l'élévation de température les détruit successivement. »

— Sur les terres de la cérite. Note de M. Eug. Demarçay, présentée par M. Lecoq de Boisbaudran. — Dans cette note, il est question des bandes que fournissent le samarium, le praséodyme pur et le néodyme.

— Sur le ferrite de zinc. Production artificielle de la franklinite, par M. Alex. Gorgeu. L'objet de cette note est de faire connaître plusieurs moyens de préparer facilement le ferrite de zinc et de comparer ce produit artificiel avec le ferrite naturel, connu sous le nom de *Franklinite*.

« Les essais que j'ai tentés pour préparer une franklinite identique aux variétés naturelles prouvent que cette réalisation est possible au sein du sulfate de soude. Il faut, pour réussir, employer du sulfate de soude mélangé à 10 centièmes de sulfate de zinc, autant de sulfate de manganèse et de sulfate ferrique et faire intervenir une action réductrice. Dans ces conditions, le sel de zinc se décomposant difficilement, le peroxyde de fer provenant de la décomposition du sulfate ferrique peut absorber à la fois du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de zinc et, si l'on fait agir un corps désoxydant tel que le sulfure de fer, une partie du fer oligiste se transforme en magnétite. On obtient alors comme résidu, après l'action de l'eau bouillante, un ferrite de zinc cristallisé magnétique renfermant quelques centièmes d'oxyde manganeux. Ce ferrite est opaque comme la franklinite naturelle et, comme celle-ci, laisse sous le pilon une trace noir brunâtre.

« La franklinite a été reproduite artificiellement par M. Daubrée en faisant réagir sur la chaux portée au rouge des vapeurs de chlorures ferrique et zincique, et par Ebelmen, en maintemant longtemps en fusion les éléments de la franklinite dans l'acide borique.

« Les sels ferriques, au contact de plusieurs composés métalliques fondus, donnent naissance à des ferrites cristallisés. L'examen de ces sels fera l'objet d'une prochaine communication à l'Académie. »

— Incompatibilité des nitrates et des superphosphates. Note de M. A. Andouard, présentée par M. Berthelot.

« Les chimistes adonnés à l'analyse des matières fertilisantes reconnaissent les mélanges de nitrates et de superphosphates à leur odeur nitreuse caractéristique; mais je ne sache pas que cette constatation ait conduit à soupçonner l'importance de la déperdition d'azote, qui a lieu parfois dans les engrais de cette nature et dont voici quelques exemples.

« A la fin de mai 1886, un mélange de nitrate de soude et de superphosphate minéral, soigneusement préparé, fut rapidement livré à divers agriculteurs de la Loire-Inférieure. Il dosait, suivant contrat, 6 pour 100 d'azote nitrique. Au bout de peu de temps, l'en-

grais n'avait plus la richesse convenue et chaque semaine nouvelle aggravait le déficit. Je représente par quelques chiffres l'allure de la décroissance du titre, telle que je l'ai observée :

		Azote nitrique Pour 100.
Juin	6	6.17
—	14	5.74
—	26	4.90
—	30	4.30
Juillet	4	3.86
—	12	3.78

Vers le même temps, un mélange analogue et de même origine, fait au titre de 2 pour 100 d'azote nitrique, n'en contenait que 0,72 pour 100 trois semaines plus tard.

Dans un troisième enfin, revêtu d'un autre cachet, sur 2 pour 100 d'azote nitrique dosés au moment de la fabrication, 1,16 avait disparu en moins de quinze jours.

Dans plusieurs des échantillons, la décomposition du nitrate était si rapide que la masse de l'engrais était boursouflée par le dégagement des gaz nitrés résultant de son altération.

J'ai pu recueillir, pendant plusieurs jours consécutifs, quelques centimètres cubes de gaz riche en bioxyde d'azote, en enfermant l'un de ces produits dans un flacon communiquant avec une petite cloche pleine d'eau.

Pour m'assurer que ce dédoublement est constant, j'ai fait moi-même des mélanges de nitrate de soude et de superphosphates à base d'os ou de phosphate fossile, qui ont été maintenus à la température de 25° environ. En un mois, ces mélanges avaient perdu de 6 à 20 pour 100 de leur azote nitrique initial, et de 17 à 33 pour 100 de leur azote organique.

D'autres mélanges, additionnés de sulfate d'ammoniaque, ont accusé dans le même temps une perte d'azote ammoniacal variant de 5 à 15 pour 100, sans préjudice d'une diminution d'azote nitrique ou organique, supérieure, en général, à celle qu'avaient donnée les produits précédents.

Si des engrais de cette espèce, préparés en petite quantité et préservés d'une élévation notable de température, offrent des résultats aussi accentués, que ne doit-on pas attendre de ceux qui sont fabriqués en grand et fréquemment exposés à l'ardeur des rayons solaires! Les acides phosphorique, sulfurique et fluorhydrique libres qu'ils peuvent contenir déplacent l'acide du nitrate, et ce dernier s'échappe en nature, ou après avoir été graduellement réduit par les substances oxydables qu'il rencontre dans le produit : osseine, pyrites, sels ammoniacaux, etc. Le phénomène devient actif vers la température de 25 à 30° et, une fois commencé, il continue même à 15 et à 12°.

Il est donc défectueux d'associer les nitrates aux superphosphates dans les engrais. Lente ou vive, la décomposition est certaine, si le mélange est intime. On ne peut la retarder qu'en employant le nitrate en fragments volumineux, c'est-à-dire dans un état préjudiciable à sa bonne répartition dans le sol. »

— Sur la destruction des nématodes de la betterave. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

« Pour détruire les nématodes de la betterave et mettre un terme aux désastres que ce parasite cause depuis vingt ans aux cultures de la Saxe, M. le professeur Kuehn a tenté l'emploi de tous les insecticides connus; aucun n'a été efficace; un seul, le sulfure de carbone, a semblé un moment lui donner un résultat satisfaisant. En portant à 0 gr. 040 la quantité de sulfure ajoutée à chaque kilogramme de terre infestée, M. Kuehn a vu, au mois de juillet, le nombre des parasites diminuer dans une large mesure; cette amélioration, cependant, a été passagère : au mois d'octobre, ce nombre avait repris son importance; et, comme la dose qui vient d'être indiquée lui semblait déjà excessive au point de vue pratique, M. Kuehn, renonçant à l'emploi des insecticides, a cru devoir

reporter tous ses efforts sur l'ingénieuse méthode de culture des plantes pièges, dont il est l'auteur.

« On sait en quoi cette méthode consiste. La betterave n'est pas la seule plante sur laquelle les nématodes se plaisent; toutes les crucifères : chou, navette, colza, etc., lui conviennent parfaitement. Aussi vient-on à semer sur un champ infesté l'une de ces plantes, bientôt les radicelles se montrent couvertes de nématodes qui se sont laissé prendre au piège; arrachées alors, les plantes emportent avec elles un nombre de parasites tel qu'en répétant deux ou trois fois culture et arrachage, on peut, en une seule campagne, réaliser la purification presque complète du sol.

« Expérimentée en Allemagne, cette méthode a permis de ramener à 40,000 kilogrammes par hectare des récoltes de betteraves que l'invasion des nétamodes avait fait tomber à 12,000 kilogrammes.

« Malgré son efficacité cependant, cette méthode, à cause des dépenses considérables qu'elle entraîne, ne me paraît pas devoir être conseillée aux cultivateurs français; elle ne leur est pas indispensable, d'ailleurs, nos champs de betteraves jusqu'ici sont plutôt menacés qu'envahis, et c'est sur des espaces relativement restreints que nous sommes appelés à combattre le fléau.

« En me plaçant à ce point de vue, j'ai pensé qu'il serait possible de baser sur l'emploi du sulfure de carbone une méthode de destruction suffisant aux circonstances actuelles; j'ai pensé qu'en distribuant au sol des doses massives de cet insecticide, ainsi qu'on l'a fait en Suisse et en Algérie, pour le traitement à mort des vignes phylloxérées, on parviendrait à détruire complètement les nématodes et à purifier les cultures.

« Répandu dans le sol à l'aide du pal, à la dose de 100 grammes, même de 150 grammes par mètre, le sulfure de carbone s'est montré impuissant; il en a été de même pour le sulfo-carbonate de potasse; mais, à la dose massive de 300 grammes, l'emploi du sulfure de carbone m'a donné un plein succès.

« Les résultats de la culture, rapportés à l'hectare, ont été les suivants :

	Carré non traité.		Carré traité au sulfo-carbonate.	Carré traité à mort par le sulfure de carbone.	
	Avec engrais.	Sans engrais.		Sans engrais.	Avec engrais.
Rendement à l'hectare.........	3700kg	6700kg	8400kg	44000kg	48000kg
Richesse de la betterave en sucre.	3,76	5,8	5,47	10,87	12,09
Poids de sucre à l'hectare........	133kg	372kg	457kg	4646kg	5667kg

« Réduite à 3,700 kilogrammes du fait du développement des nématodes, la récolte a été, par le traitement employé, ramenée au chiffre élevé de 48,000 kilogrammes, en même temps que la richesse saccharine, tombée à 3,76 pour 100, remontait à 12,09 pour 100.

« Ces résultats sont, on le voit, concluants au premier chef : ils établissent que, sans recourir au procédé des plantes pièges, nos cultivateurs de betteraves peuvent efficacement lutter contre l'invasion des nématodes en surveillant attentivement leurs champs et en traitant à mort, par le sulfure de carbone, les taches nématodées aussitôt qu'ils en auront constaté la production.

« C'est ce qu'ont fait, dès l'année dernière, d'après mes conseils et avec succès, quelques agriculteurs, sur les champs desquels la présence des nématodes s'était manifestée par la formation de taches déjà assez étendues. »

— De la cause des altérations subies par le sang au contact de l'air, de l'oxygène et de l'acide carbonique; par M. A. Bechamp. — M. A. Bechamp demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 12 juillet 1886. Ce pli, ouvert en séance, contient une série d'expériences que publie le *Compte rendu*. Aux faits énoncés dans ce pli, M. Bechamp ajoute aujourd'hui ce qui suit :

« Il me paraît démontré qu'aucun des principes immédiats, isolés du sang, notamment l'hémoglobine et les albumines, ne s'altère dans les conditions de mes expériences; et, enfin, que les transformations opérées dans le sang, qu'il s'agisse de l'expérience de M. Pasteur ou des miennes, ne peuvent se produire, soit en présence de l'oxygène, soit en présence de l'acide carbonique, que grâce à l'activité et à l'influence des microzymas de ce sang. »

— De la transfusion du sang dans la tête des animaux décapités à propos de la communication récente de M. Laborde. Note de MM. Hayem et Barrier. — Continuation des tueries de chiens.

— Glandes gastriques à mucus et à ferment chez les oiseaux. Note de M. Maurice Cazin, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur la structure des fibres musculaires chez les crustacés édriophthalmes. Note de M. R. Kœhler, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'anatomie de la bilharzie. Note de M. Joannes Chatin.

— Sur la géologie de la région du lac Kelbia et du littoral de la Tunisie centrale. Note de M. G. Rolland, présentée par M. Cosson.

— Sur le gisement de l'étain au point de vue de la géologie. Extrait d'une lettre de M. Reilly à M. Berthelot.

— Sur de nouveaux procédés de reproduction artificielle de la silice cristallisée et de l'orthose. Note de M. K. de Kroustchoff.

— Sur la disposition comparée des faisceaux dans le pétiole des plantes herbacées et ligneuses. Note de M. Louis Petit, présentée par M. Duchartre.

— Sur le tremblement de terre du 23 février, enregistré à l'observatoire de Perpignan. Note de M. Fines, présentée par M. Mascart.

— Remarques de M. Mascart au sujet de cette communication.

— Sur les effets du tremblement de terre du 23 février 1887 dans la Suisse orientale. Note de M. F.-A. Forel.

— Tremblement de terre du 23 février 1887 à Nice. Note de M. Stanislas Meunier.

— Même sujet, de M. A. Tissot, à Voreppe (Isère); — de M. J. Reveillé, à Saint-Tropez.

— A la suite d'observations présentées par divers membres, et sur la proposition du président, les communications sur les tremblements de terre seront envoyées à une commission spéciale.

— Sur les relations qui peuvent exister entre les variations magnétiques et les tremblements de terre. — Extrait d'une lettre de M. Léon Descroix à M. le secrétaire perpétuel.

Séance du 7 mars. — Détermination de la constante d'aberration, premier et second procédé, par M. Lœwy.

— Sur un théorème de M. Liapounoff relatif à l'équilibre d'une masse fluide. Note de M. H. Poincaré.

— Sur la fixation directe de l'azote gazeux de l'atmosphère par les terres végétales, avec le concours de la végétation, par M. Berthelot.

« J'ai présenté à l'Académie, en novembre 1885 et en janvier 1886, dans la séance du 24, l'exposé de mes expériences, faites à la station de chimie végétale de Meudon, sur la fixation directe de l'azote gazeux atmosphérique par certains sols argileux et par certaines terres végétales, envisagés indépendamment de l'action de la végétation des plantes proprement dites. J'ai décrit les conditions et les résultats de ces expériences, dont les dernières ont été exécutées dans de grands pots, contenant chacun 50 kilo-

grammes de terre environ, de façon à fournir à la plante un milieu assez étendu pour se prêter à une végétation accomplie jusqu'au bout, dans des conditions normales. Cependant ce milieu était assez étroit pour permettre l'analyse complète de tous les produits, et pour écarter l'intervention illimitée des substances susceptibles d'être apportées par les lavages et les infiltrations, lorsqu'on opère sur le sol des champs.

« Je vais rapporter aujourd'hui les expériences parallèles et simultanées faites avec le concours de la végétation, à l'air libre, et dans les conditions mêmes du développement naturel des plantes. »

Suivent les expériences de l'auteur, qui conclut ainsi :

« En résumé, dans ces expériences, il y a eu fixation d'azote en proportion considérable, sur les sables et sols argileux aussi bien que sur la terre végétale proprement dite, lorsque j'ai opéré en présence de la végétation.

« Sur ce dernier point, M. Joulie était arrivé à la même conclusion dans les expériences qu'il a publiées, il y a deux ans, à l'occasion de celles que je venais de présenter à l'Académie; mais il n'avait pas fait d'essais comparatifs sur la terre elle-même, source véritable de la fixation de l'azote.

« Dans les expériences actuelles, la fixation de l'azote avec le concours de la végétation s'est élevée à 4 gr. 64 et 7 gr. 58, au lieu de 12 gr. 7 et 23 gr. 15, poids observés avec la terre seule, dans les deux essais comparatifs et simultanés. Il semble donc que la végétation ait consommé une portion de l'azote fixé par la terre; la vie des plantes supérieures, de même que celle des animaux, donnant lieu à une déperdition incessante de l'azote combiné.

« Dès 1883 et 1884, j'étais parvenu à la même conclusion, lors de mes premières séries d'essai sur la végétation du blé, de la vesce, du cresson alénois, de la roquette, de la lentille et du seneçon, dans les mêmes sables argileux jaune et blanc, sur lesquels j'ai observé la fixation directe de l'azote atmosphérique. L'espace me manque pour reproduire ici ces séries de déterminations, moins concluantes d'ailleurs que les présentes, parce que la végétation dans ces sols presque stériles était demeurée languissante, tandis qu'elle s'est parfaitement accomplie dans les expériences présentes.

« Sans méconnaître la nécessité de données plus multipliées, pour établir absolument que les plantes elles-mêmes ne fixent pas l'azote libre, mais au contraire mettent en liberté l'azote combiné, je dois insister sur ce fait, acquis par mes expériences, à savoir que la fixation de l'azote libre de l'atmosphère s'opère par la terre végétale, laquelle est très probablement l'intermédiaire principal de la fixation de l'azote libre dans les tissus des êtres supérieurs. On s'expliquerait dès lors comment la culture intensive affaiblit la richesse de la terre, en épuisant les réserves d'azote et autres éléments actifs contenus dans le sol plus rapidement qu'elles n'y sont rétablies par les actions naturelles. Dans le cours de la végétation spontanée, au contraire, la richesse du sol en azote tend à s'accroître peu à peu, du moins jusqu'à une certaine limite, où l'équilibre s'établit entre les causes de fixation et les causes de mise en liberté de cet élément. C'est à un tel état qu'il faudrait tendre à ramener la végétation agricole, si l'on n'avait la ressource de faire intervenir les engrais et de compenser ainsi les pertes incessantes produites par cette culture intensive que réclament impérieusement les conditions économiques de nos sociétés modernes.

— Sur les grands mouvements de l'atmosphère et sur la seconde note de M. Mascart (28 février), par M. Faye.

« M. Mascart ayant déclaré qu'il n'avait aucune théorie à défendre, je comprends qu'il ne tienne pas à continuer cette discussion. Il n'en est plus de même pour moi qui soutiens, depuis une quinzaine d'années, une véritable lutte contre les théories régnantes. Mon but n'est pas de ceux qu'on puisse abandonner. Je tiens à ce qu'on n'admette plus à la fois, en météorologie, deux choses absolument contradictoires, à savoir que les tempêtes sont dues à une aspiration centripète qui se dessinerait en bas dans des couches d'air immobiles, et que, néanmoins, elles marchent à grande vitesse, franchissant

les mers et les continents, dans des trajectoires indépendantes des circonstances locales. Je voudrais faire prévaloir l'idée que les tempêtes puisent leur force dans les courants supérieurs, là où il y a de la force vive susceptible de produire des gyrations qui marchent, et non au ras du sol où il n'y en a point. Je tiens à substituer une circulation rationnelle de l'air au système étrange des cyclones et des prétendus anticyclones, les premiers pompant l'air en bas pour le déverser, 10,000 mètres ou 12,000 mètres plus haut, dans les seconds, chargés de les ramener au point de départ. Je voudrais, en un mot, replacer la partie dynamique de la météorologie sur ses pieds et la débarrasser d'une fausse conception qui fait obstacle au progrès. Si donc je n'ai plus l'avantage de discuter avec M. Mascart, je continue à m'adresser à tous les météorologistes qui voudront bien suivre mes arguments. »

Suit une série d'observations nouvelles que nous passons sous silence, pour arriver à la conclusion de l'auteur :

« On remarquera que, dans la théorie de l'aspiration, la cause première, productrice du phénomène, est la composante centripète, en sorte que, justement dans ces cyclones tropicaux, l'air devrait se mouvoir presque en ligne droite vers le centre, la seule cause de déviation étant déclarée insignifiante. Je ne me charge pas d'expliquer le raisonnement par lequel l'auteur fait décrire à l'air, au moyen de la force centrifuge, des circonférences concentriques presque exactes; il me suffit qu'il reconnaisse le fait, et j'ajoute que, s'il parle encore d'un mouvement vers le centre extrêmement faible, c'est sur la seule indication de sa théorie, attendu que l'observation ne serait pas en état de la dévoiler; mais je l'ai cité pour montrer que M. Mascart n'est pas fondé à dire, dans sa dernière Note, que la théorie de M. Faye conduit à une conséquence contraire aux faits les mieux observés depuis trente ans, même sous les tropiques. »

— Sur les effets magnétiques des tremblements de terre. Note de M. Mascart.

— Sur la détermination des pôles dans les aimants, par M. Mascart.

— Des propriétés nutritives du latex et de l'appareil aquifère des *calophyllum* de M. Vesque, par M. A. Trécul.

— Nombre et durée des pluies. Note de M. Hervé-Mangon.

— Sur les tourbillons aériens. Lettre de M. D. Colladon à M. Bertrand.— Objections à M. Faye au sujet des expériences de M. Weyher faites à Pantin sur les tourbillons aériens.

Suit cette expérience citée par M. Colladon.

« Une autre expérience de M. Weyher a consisté à placer, au-dessous et à distance d'un petit tourniquet élevé, un monticule de sciure de bois ou de grains de gruau; en imprimant au tourniquet un mouvement rapide, on voit une petite trombe ascendante s'élever au-dessus du monticule, tandis que son sommet se creuse en hémisphère.

« Cette expérience rappelle les affouillements et les dessèchements d'étangs ou de petites rivières, constatés bien souvent par des observateurs à l'instant du passage d'une trombe. C'est une nouvelle preuve des phénomènes d'aspiration de bas en haut qui accompagnent la plupart des trombes, lorsqu'elles arrivent en contact avec le sol, et probablement aussi avec l'eau de la mer.

« On ne doit pas méconnaître que cette puissance d'aspiration à la base d'une trombe peut atteindre ou dépasser, dans quelques cas, 2,000 kilogrammes ou 3,000 kilogrammes par mètre carré, puisque l'extrême limite de cette succion approcherait de 10,000 kilogrammes par mètre carré.

« Quelques objections, présentées par M. Faye dans l'*Annuaire pour* 1875 au sujet de cette aspiration inférieure (voir p. 292), s'effaceront, je pense, devant cette nouvelle démonstration expérimentale, faite à Pantin, qui vient à l'appui d'une multitude de bonnes observations faites par des témoins dignes de toute confiance. »

— M. le Secrétaire perpétuel Vulpian informe l'Académie qu'il a reçu de M^{me} Leudet

un télégramme annonçant le décès de M. le docteur Leudet, nommé correspondant dans la section de médecine et de chirurgie le 14 février 1887.

« M. le docteur Leudet, directeur de l'École secondaire de médecine de Rouen, était un savant d'un incontestable mérite. Ses recherches sur l'alcoolisme, sur la névrite résultant de l'asphyxie par la vapeur du charbon, sur la leucocythémie splénique, sur les relations entre le diabète ou la polyurie et les lésions intra-craniennes, sur la tuberculose et sur un grand nombre d'autres questions importantes de la pathologie, lui avaient acquis la plus légitime notoriété. La mort de M. Leudet est une perte considérable pour la science médicale, qu'il a honorée par un labeur infatigable et fécond, poursuivi pendant plus de quarante années. »

L'Académie procède à la nomination des commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1887.

— Rapport, sur une note de M. Léon Roques, relative à un nouveau métronome basé sur l'isochronisme des petites oscillations du pendule, par M. Fizeau.

— Rapport sur un mémoire de MM. Bérard et Léauté, intitulé : « Sur les moyens de réduire les accroissements momentanés de vitesse, dans les machines munies de régulateurs à action indirecte, » par M. Philipps.

— Tremblement de terre du 23 février en Italie. Note du père F. Denza.

— Propagation du tremblement de terre dans l'une des mines d'Anzin (Nord). Note de M. François, présentée par M. Daubrée.

— Sur le tremblement de terre de la Ligurie. Note de M. A. Issel, présentée par M. Daubrée.

— Sur la tempête sismique italienne-française du 23 février 1887. Note de M. Michel-Étienne de Rossi, présentée par M. Daubrée.

— Secousses de tremblement de terre ressenties à Clermont-Ferrand, le 23 février. Extrait d'une lettre de M. Alluard à M. Daubrée.

— Le tremblement de terre du 23 février, à Nice. Extrait d'une lettre de M. Perrotin à M. Faye.

« Le mercredi 23 février, à 5 h. 59 m. du matin, nous éprouvions une très forte secousse. Ceux qui l'ont ressentie ne sont pas bien d'accord sur la durée du phénomène ; pour moi, il a duré certainement près d'une minute. J'étais éveillé avant le commencement de la secousse et j'ai pu en observer toutes les péripéties. Faible d'abord, elle a été en augmentant avec une étonnante rapidité. Dès l'origine, j'ai voulu me lever, mais je ne pouvais pas me tenir debout : le plancher oscillait de l'est à l'ouest, d'une façon extraordinaire. Ces oscillations, à assez longue période, étaient accompagnées de trépidations d'une violence inouïe, de très courte durée, mais néanmoins d'une amplitude assez grande. Le tout était accompagné d'un bruit continu très intense, pareil à celui que produit le passage d'un train sur un pont de fer. Il y avait dans tout cela des craquements provenant sans doute de la désagrégation des matériaux du sol et des murs des habitations, ainsi que des bruits métalliques très caractérisés.

« La secousse principale a été suivie de plusieurs autres, mais de moindre importance ; elles ont eu lieu aux heures suivantes :

« Le 23 au matin : 6 h. 10 m., 8 h. 30 m. (cette dernière courte, mais assez violente) ;

« Dans la nuit du 23 au 24 : 11 h. 15 m. et 1 h. 50 m. ;

« Le 25, à 5 h. 15 du matin.

« En réalité, les secousses ont été beaucoup plus nombreuses, et dans les quarante-huit heures qui ont suivi la secousse principale, il suffisait de prêter quelque attention à ce qui se passait sous nos pieds pour constater qu'il se produisait de fréquentes trépidations du sol.

« A notre observatoire de Nice, il s'est produit quelques légères lézardes dans l'étage supérieur, au-dessus des portes et des fenêtres. Les instruments n'ont pas souffert : les

pendules se sont simplement arrêtées. La mer m'a paru agitée sur le bord, après la première secousse ; peu de temps après, elle était tout à fait calme.

« Le tremblement de terre s'est fait principalement sentir dans la portion ouest du golfe de Gênes, et le centre de la perturbation semble avoir eu son siège dans la région de la Ligurie qui comprend Savone et confine à la province de Coni.

« Jusqu'ici, et malgré certaines apparences, ni l'Etna ni le Vésuve ne semblent être pour rien dans la production du phénomène.

« Les courbes du magnétographe n'indiquent rien de bien intéressant ; la courbe de la force verticale de mercredi montre une perturbation magnétique notable. »

— Observations au sujet d'une note récente de M. Donnadieu, sur les pontes hivernales du phylloxera ; par M. Balbiani.

— M. L. van den Driefsche adresse une note relative à la maladie connue dans l'extrême Orient, sous le nom de *Beri-Beri*. Il croit pouvoir attribuer cette maladie à l'usage du riz importé de Chine, et propose d'interdire la consommation de ce riz dans les possessions françaises.

— M. Bouquet de la Grye présente à l'Académie une photographie de la lune, obtenue à l'observatoire national de Tacubaya (Mexique).

— M. E. Lancereaux prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par le décès de M. P. Bert.

— Observation de la comète Barnard (II) et de la nouvelle planète Palisa, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^m,50$. Note de MM. Trépied et Rambaud, présentée par M. Mouchez.

— Distribution en latitude des phénomènes solaires pendant l'année 1886. Lettre de M. Tacchini à M. le Président.

— Sur une classe de formes de différentielles et sur la théorie des systèmes d'éléments. Note de M. G. Kœnigs, présentée par M. Darboux.

— Sur la rectification de la trisectrice de Maclaurin, au moyen des intégrales ellipti ques. Note de M. G. de Longchamps.

— Sur les spectres des étincelles des bobines à gros fil. Note de M. E. Demarçay, présentée par M. Cornu.

— Sur les lois de la dissolution. Réponse à MM. Chancel et Parmentier ; par M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines. Note de M. Duhem, présentée par M. Debray.

— Sur un cas particulier de dissolution. Note de M. F. Parmentier, présentée par M. Debray.

— Sur un acide obtenu par l'action de la potasse sur un mélange d'acétone et de chloroforme. Note de M. R. Engel, présentée par M. Friedel. — « M. Willgerodt, en traitant l'acétone par le chloroforme et par une petite quantité de potasse solide, a obtenu un composé intéressant ayant pour formule $C^4H^7OCl^3$, qu'il a nommé *acétone-chloroforme*. L'auteur a observé dans la préparation de ce composé la formation accessoire de petites quantités de deux acides, auxquels il assigne les formules $C^{11}H^{20}O^6$ et $C^7H^{14}O^4$. Mais il n'a eu que peu de ces produits à sa disposition et ne paraît pas avoir obtenu de sels cristallisés, car il a dû analyser un composé barytique qui, après évaporation de sa solution, se présente sous la forme d'une masse vitreuse. Aussi les formules que M. Willgerodt attribue à ces acides ne sont-elles insérées qu'avec un point d'interrogation par les meilleurs traités (Beilstein, Bourgoin).

« J'ai, de mon côté, obtenu l'acide $C^{11}H^{20}O^6$, non comme produit accessoire, mais comme produit principal de la réaction. Comme, depuis trois ans, aucun nouveau tra-

vail n'a paru sur cet acide, très intéressant pourtant au point de vue de l'étude des modes de condensation de l'acétone, il paraît utile de mettre son existence hors de doute, de montrer qu'on peut obtenir facilement ses sels en quantités relativement considérables et que plusieurs d'entre eux cristallisent très bien et, par suite, peuvent être analysés avec la plus grande précision.

« L'existence de l'acide $C^{11}H^{20}O^{6}$ n'est pas douteuse. Deux des sels de cet acide peuvent être obtenus en beaux cristaux.

« La formule de cet acide répond à la condensation de 3 molécules d'acétone, avec fixation de deux groupes COOH et perte d'un oxygène. On peut concevoir plusieurs formules de structure rendant compte de sa constitution, notamment

$$[(CH^3)^2C]''[CO(CH^3)^2COOH]^2.$$

« Cet acide est loin d'être le seul qui se forme dans la réaction de la potasse alcoolique sur le mélange d'acétone et de chloroforme. Le liquide aqueux, dont on a extrait l'acide précédent par l'éther, renferme encore des acides organiques. En le neutralisant par la baryte et évaporant, on obtient successivement des cristallisations de sels organiques. Entraîné par d'autres recherches, je n'ai pas étudié ces composés et je me contente de les signaler à l'attention des chimistes. »

— Recherches synthétiques sur quelques dérivés du diphényle. Note de M. P. Adam, présentée par M. Friedel.

— Sur le camphène actif et l'éthyl-bornéol. Note de MM. G. Bouchardat et J. Lafont, présentée par M. Friedel.

— Action du bibromure d'éthylène sur les alcoolates alcalins. Préparation de l'acétylène. Note de M. de Forgrand, présentée par M. Berthelot.

— Chaleur de formation de l'émétique. Note de M. Guntz, présentée par M. Berthelot.

— Les spores du *Bacillus anthracis* sont réellement tuées par la lumière solaire. Note de M. S. Arloing, présentée par M. A. Chauveau.

— Nouvelle méthode d'atténuation du virus de la variole ovine. Conséquences pratiques. Note de M. P. Pourquier.

— Sur quelques points controversés de l'organisation des oursins. Note de M. Henri Prouho, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la glande à concrétions du *Cyclostoma elegans*. Note de M. P. Garnault, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Recherches sur la structure et le développement des kystes de l'*Echinorhynchus angustatus* et de l'*E. proteus*. Note de M. R. Kœhler, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur la nourriture de la sardine. Note de MM. G. Pouchet et J. de Guerne, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Nouvelles recherches sur le mode de formation des monstres doubles. Note de M. Camille Dareste.

— Sur les variations de composition des porphyrites carbonifères du Renfrewshire (Écosse). Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Sur les associations minérales du basalte de Prudelles, près de Clermont-Ferrand. Note de M. Ferdinand Gonnard, présentée par M. des Cloizeaux.

— Recherches sur la contraction du rayon terrestre depuis la formation de l'écorce solide. Note de M. A. de Lapparent.

— M. A. Audoynaud adresse, comme suite à sa communication sur le plâtrage des vendanges, une note intitulée : « Sur la fermentation rapide des moûts de raisin. » Le *Compte rendu* n'en publie rien.

Les diverses notes dont nous n'avons cité pour la plupart que le titre ne forment pas moins de *cent dix pages* in-4° du *Compte rendu* pour une seule séance et nous avons à résumer chaque mois quatre séances ; que l'on juge de notre embarras !

Séance du 14 mars. — Réponse à la note additionnelle de M. Houzeau, par M. Loewy :

« Dans le dernier numéro des *Comptes rendus*, M. Houzeau se borne à dire que mes critiques reposent sur une erreur matérielle, qu'il ne fait d'ailleurs nullement connaître ; je laisse donc de côté une affirmation qui n'a pas de base réelle.

« M. Houzeau prétend ensuite que la disposition proposée par lui en 1871 revient à celle d'un sextant à ouverture fixe. C'est précisément en établissant cette assimiliation que M. Houzeau se trompe de la manière la plus complète et la plus absolue. Le principe du sextant, comme on le sait, est basé sur la combinaison de deux miroirs, et, en vertu des conditions optiques connues, il possède une supériorité incontestable sur l'appareil de M. Houzeau, qui n'est muni que d'un seul miroir. Dans ce dernier cas, en effet, ayant établi la coïncidence entre les deux images et en donnant à l'instrument un mouvement tournant dans le plan de réflexion, les deux images fuient dans des sens opposés, tandis que dans le sextant leur distance reste invariable ; de plus, chaque mouvement de l'axe optique fait naître des déplacements différents entre les deux images. Toutes les objections formulées par moi dans une précédente note reposent sur la réalité des faits ; je crois superflu de fournir de plus amples explications.

— Sur un problème relatif à la théorie des surfaces minima. Note de M. Gaston Darboux.

— Sur les grands mouvements de l'atmosphère et sur la note de M. Colladon (7 mars), par M. Faye. Nouvelle riposte et promesse de continuer dans la prochaine séance. M. Faye termine ainsi : « Bien que j'aie traité mainte et mainte fois la notion des trombes aspirantes, je suis bien obligé d'y revenir, avec cette circonstance délicate de plus, que j'aurai à faire cette fois à un éminent physicien, qui déclare avoir vu de ses propres yeux et qui croit pouvoir s'appuyer sur des expériences décisives. »

— Production artificielle du rubis ; par M. Fremy.

« L'Académie connaît les beaux travaux qui ont été publiés sur la cristallisation de l'alumine par Gaudin, Ebelmen, H. Deville, Caron, M. Debray, etc. Elle se rappelle peut-être le mémoire sur la production artificielle du rubis, que j'ai présenté en 1877 avec la collaboration de M. Feil.

« En rappelant ici le nom du collaborateur que j'ai eu le malheur de perdre, l'Académie me permettra de dire que M. Feil était non seulement un fabricant éminent qui a donné à l'optique des verres incomparables, mais aussi un expérimentateur aussi habile qu'ingénieux auquel on doit plusieurs découvertes importantes qui intéressent la minéralogie synthétique : sa mort a frappé douloureusement la science et l'industrie.

« Dans le mémoire de 1877, nous avions employé deux méthodes différentes pour produire des cristaux de rubis.

« La première consiste à chauffer au rouge blanc, dans un creuset de terre, un mélange d'alumine et de minium : la coloration rose est produite par le bichromate de potasse ; l'opération a été faite souvent sur 20 ou 30 kilogrammes de mélange et a donné plusieurs kilogrammes de rubis.

« Dans la seconde méthode, nous avons chauffé à une température élevée un mélange, à poids égaux, d'alumine et de fluorure de baryum avec des traces de bichromate de potasse.

« Les cristaux ainsi obtenus étaient remarquables par la netteté de leur forme, mais se trouvaient toujours lamelleux et ne présentaient pas assez d'épaisseur pour être livrés à la taille.

« Voulant continuer ce premier travail, qui n'était en quelque sorte qu'une ébauche, j'ai eu recours à la collaboration d'un jeune chimiste plein d'ardeur et de talent,

M. Verneuil, qui est attaché depuis plusieurs années à mon laboratoire du Muséum et qui a présenté déjà à l'Académie des travaux très intéressants.

« Le mémoire que je publie aujourd'hui est la première parties des recherches que j'ai faites en commun avec M. Verneuil. »

Chacun a sa manière de travailler. M. Frémy, lui, n'opère jamais seul.

Action des fluorures sur l'alumine, par MM. Fremy et Verneuil.

« Dans le premier mémoire sur la production artificielle du rubis, nous avons déjà obtenu des cristaux de rubis en chauffant au rouge blanc un mélange d'alumine, de fluorure de baryum et de bichromate de potasse. C'est cette question intéressante que nous avons voulu reprendre dans ce nouveau travail.

« Comme nos anciennes expériences avaient été faites dans des creusets de terre, nous avons dû rechercher d'abord si la silice n'exercerait pas quelque action sur la cristallisation de l'alumine, comme dans la calcination du mélange d'alumine et d'oxyde de plomb.

« Dans ce but, de nombreuses expériences ont été faites avec des creusets de platine ou d'alumine pure : elles nous ont démontré que la silice des creusets de terre était sans influence sur la réaction.

Ce premier point étant résolu, nous avons recherché quels étaient les fluorures qui, dans leur mélange avec l'alumine, pouvaient, par une calcination opérée au rouge blanc, produire du corindon. Ces essais nous ont appris que presque tous les fluorures déterminent, au rouge, la cristallisation de l'alumine : nos expériences ont été faites principalement sur le fluorure de baryum, le fluorure de calcium et la cryolithe.

« Nous décrirons surtout ici les phénomènes intéressants que nous avons observés dans la calcination du mélange d'alumine, de fluorure de calcium et d'une trace d'acide chromique. Toutes ces expériences ont été faites dans des creusets de platine, chauffés à la plus haute température que peut produire le fourneau à vent.

« En faisant agir sur un poids de fluorure de calcium des quantités variables d'alumine, nous avons reconnu, à notre grande surprise, qu'un fluorure tel que le fluorure de calcium exerçait sur l'alumine un pouvoir de minéralisation énorme.

« C'est ainsi que, dans des essais successifs, nous avons pu faire cristalliser toute l'alumine contenue dans un mélange formé de 1 partie de fluorure de calcium contre 12 parties d'alumine ; en continuant ces expériences, nous pensons diminuer encore la proportion de fluorure sans épuiser son pouvoir minéralisateur.

« En présence d'un fait aussi remarquable, nous avions à déterminer la cause du phénomène et à rechercher quelle pouvait être l'influence qui opérait la cristallisation de l'alumine.

« Après de nombreuses tentatives infructueuses, nous avons institué une expérience qui paraît être absolument démonstrative.

« Nous avons placé au fond d'un creuset de platine du fluorure de calcium naturel, blanc et transparent, qui nous a paru d'une grande pureté. Ce fluorure a été recouvert exactement d'une lame de platine percée de trous imperceptibles : sur cette lame, nous avons placé une couche épaisse d'alumine, obtenue par la calcination de l'alun ammoniacal pur ; de cette façon, le fluorure de calcium et l'alumine se trouvaient séparés l'un de l'autre par une lame de platine ; l'alumine avait été mélangée préalablement avec une petite quantité d'acide chromique. Le creuset de platine ainsi préparé a été calciné pendant plusieurs heures, au rouge blanc, dans un creuset de terre réfractaire brasqué avec de l'alumine.

« Nous avons trouvé, après la calcination au fond du creuset de platine, le fluorure de calcium fondu et, au-dessus de la lame de platine percée de trous, l'alumine presque complètement transformée en cristaux de rubis remarquables par la netteté de leur forme et leur coloration rose.

« *Ainsi l'alumine, sans être en contact avec le fluorure de calcium et simplement soumise aux émanations qui se dégagent du fluorure calciné à l'air, se trouve minéralisée, perd son état amorphe et se change en une masse cristallisée.*

« Il nous serait facile, je crois, de donner immédiatement la théorie de l'expérience que nous venons de faire connaître, qui s'accorde, du reste, avec les beaux travaux de H. Deville sur l'influence des gaz dans la cristallisation et les vues si justes de notre savant confrère M. Daubrée sur le pouvoir minéralisateur des fluorures.

« Mais, comme nous voulons généraliser nos observations et les étendre à plusieurs parties de la minéralogie synthétique, nous ajournerons nos explications théoriques au moment où nous publierons la suite de ce premier travail.

« Le point capital que nous avons voulu faire ressortir ici, et qui peut expliquer le mode de production d'un certain nombre de minéraux, c'est que des corps tels que des fluorures, chauffés au contact de l'air humide produisent des émanations qui minéralisent et font cristalliser des corps amorphes tels que l'alumine: l'acide fluorhydrique, agissant à une température très élevée, doit jouer un rôle considérable dans la réaction (1) ».

— Le petit *Ursus spelæus* de Gargas. Note de M. Albert Gaudry.

— Renseignements divers recueillis sur le tremblement de terre du 23 février 1887, par M. F. Fouqué.

— Suite de la nomination de Commissions de prix, chargées du juger les concours de l'année 1887.

— Rapport sur le mémoire présenté à l'Académie par MM. Guyon et Simart, lieutenants de vaisseau, intitulé : « Développements de géométrie du navire, avec application aux calculs de stabilité du navire, » par M. Jonquières, *rapporteur*.

— Expériences sur les effets des transfusions de sang dans la tête des animaux décapités. Deuxième note de MM. G. Hayem et G. Barrier. Les pauvres chiens demandent si ces messieurs en ont encore pour longtemps de leurs expériences complètement inutiles.

— De la sensibilité de la vessie à l'état normal et pathologique. Note de M. F. Guyon.

— Sur le tremblement de terre du 23 février. Note du P. F. Denza.

— Premiers résultats d'une exploration de la zone ébranlée par le tremblement de terre du 23 février. Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur une corrélation entre les tremblements de terre et les déclinaisons de la lune. Note de M. H. de Parville, présentée par M. Mascart.

— Observations du niveau de la Méditerranée, faites à Marseille le 23 février 1887, à l'instant des tremblements de terre. Note de M. Lallemand, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Le tremblement de terre du 23 février, en Suisse. Note de M. J.-L. Soret, présentée par M. Fouqué.

— Le tremblement de terre du 23 février, à l'observatoire de Velletri, extrait d'une lettre de M. Galli, à M. Fouqué.

— Autres présentations sans intérêt.

— Sur les substances crémoniennes quadratiques. Note de M. Autonne, présentée par M. C. Jordan.

— Sur un genre particulier de transformations homographiques. Note de Mlle L. Bortniker, présentée par M. Darboux, — avec des remarques sur cette communication par M. Darboux.

— Sur les variations des spectres d'absorption du didyme. Note de M. Henri Becquerel, présentée par M. Friedel.

(1) Pour ne pas introduire de perturbation dans le commerce des pierres précieuses, je dois dire que, si les cristaux de rubis produits par notre nouvelle méthode sont de belle couleur, non lamelleux, d'une cristallisation très nette et détachée de la gangue, par conséquent plus beaux que ceux qui avaient été obtenus précédemment, nos cristaux sont encore petits, et par conséquent sans importance, jusqu'à présent, pour le commerce.

— Sur la chaleur spécifique d'une dissolution saline. Note de M. P. Duhem, présentée par M. Debray.

— Sur une pile étalon. Note de M. Gouy.

« On peut employer avec avantage, comme étalon de force électromotrice, un élément formé de zinc, sulfate de zinc, mercure et bioxyde de mercure. La forme la plus convenable est celle d'un flacon dont le fond est occupé par le mercure, en couche de $0^m,02$ ou $0^m,03$; un fil de platine scellé dans un tube de verre y pénètre et forme le pôle positif. Le mercure est recouvert d'une couche mince de bioxyde de mercure, et le flacon est rempli de la solution de sulfate de zinc, dans laquelle plonge un bâton de zinc. On peut rendre l'élément transportable, en enfermant le zinc dans un tube de verre percé d'une très petite ouverture, ou fermé par un fragment de terre poreuse. Ce dispositif donne à l'élément une assez grande résistance, ce qui paraît avantageux dans la pratique.

— Recherches sur l'application du pouvoir rotatoire à l'étude de certains composés, qui se produisent dans les solutions d'acide tartrique. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Debray.

— Sur une méthode générale de formation des manganites à partir des permanganates. Note de M. G. Rousseau, présentée par M. Troost. — « Le permanganate de potasse, chauffé pendant quelque temps à 240°, se transforme, comme l'a montré P. Thenard, en manganate de potasse et en bioxyde de manganèse, d'après l'équation

$$Mn^2O^7,KO = MnO^3,KO + MnO^2 + O^2.$$

« J'ai reconnu que, sous l'action prolongée de la chaleur, le bioxyde de manganèse réagit à son tour sur le manganate; celui-ci disparaît complètement après sept heures de chauffe à 240°. La vitesse de cette réaction consécutive croît avec la température, conformément à une loi générale découverte par M. Berthelot; elle s'accomplit en quatre heures à 280°, en une heure à 320°, et en trente minutes au rouge sombre.

« On obtient ainsi une poudre d'un noir brunâtre, formée de cristaux microscopiques, souvent agrégés en masses volumineuses. Elle présente une réaction fortement alcaline et attire l'humidité atmosphérique avec une grande énergie : un échantillon de 3 gr. 488, pesé à l'air libre sur le plateau d'une balance, avait absorbé 0 gr. 032 d'eau au bout de dix minutes. L'augmentation de poids était de 0 gr. 097 après une demi-heure, de 0 gr. 247 après une heure et demie, de 0 gr. 355 en trois heures; elle atteignait 1 gr. 077 après vingt-quatre heures et 1 gr. 602 après quarante-huit heures. Cette expérience montre nettement que la potasse libre préexiste dans le produit de la calcination du permanganate en vase clos, antérieurement à tout lavage.

« La résistance du manganate de potasse à l'action de la chaleur paraît en opposition avec la destruction progressive de ce composé, vers 240°, quand il est en contact intime avec le bioxyde de manganèse. Cette contradiction disparaît si l'on considère avec quelle facilité les acides les plus faibles décomposent les manganates. On est ainsi conduit à l'interprétation suivante : l'acide manganeux, provenant de la décomposition initiale du permanganate d'après l'équation de Thenard, réagit sur les molécules voisines de manganate en reformant du permanganate et une nouvelle dose de bioxyde de manganèse :

$$MnO^2 + 3MnO^3,KO = Mn^2O^7,KO + 2MnO^2 + 2KO.$$

Ce bioxyde s'unit à une partie de la potasse libre pour donner naissance à un polymanganite, tandis que le permanganate se métamorphose en manganate et en bioxyde de manganèse, dont l'action mutuelle reproduit du manganite, de la potasse et du permanganate. Le manganite s'accumule ainsi à chaque nouveau cycle, et l'action de l'acide manganeux sur le manganate de potasse incessamment régénéré se poursuit jusqu'à la transformation intégrale du système primitif en manganite et en potasse anhydre.

« Cette curieuse réaction explique les échecs si fréquents dans la préparation du manganate de potasse. Sous l'action d'une température trop élevée, le bioxyde de manganèse non attaqué détruit le manganate, d'après le mécanisme que je viens de signaler; la masse, reprise par l'eau, ne laisse plus qu'un résidu noir de manganite. »

— Sur le dosage de l'acide urique par le permanganate de potasse (caméléon). Note de MM. Ch. Blarez et G. Denigiès. — Les auteurs qui se sont occupés de ce procédé de dosage ont adopté le coefficient 0,0075 sans préciser le degré de dilution et d'acidité, ou en donnant des indications inexactes; or la quantité de caméléon avec la quantité d'acide libre et par suite le coefficient proportionnel, qui représente la valeur de chaque centimètre cube de permanganate en acide urique tend à diminuer et le degré de dilution fait aussi varier très notablement la quantité de caméléon employée. De nombreuses expériences réunies en tableaux le justifient dans le mémoire des auteurs.

« En résumé, disent-ils, pour doser rigoureusement l'acide urique par le caméléon, nous conseillons d'opérer dans des conditions telles que :

« 1° La dilution soit au minimum de 1 pour 8000;

« 2° La quantité d'acide urique mis en expérience ne soit pas, autant que possible, supérieure à 0 gr. 100;

« 3° La quantité d'acide sulfurique libre soit d'environ 3 gr. 50.

« On pourra alors faire usage du coefficient 0,0074 et, avant d'effectuer les calculs, on devra retrancher la quantité de caméléon nécessaire pour communiquer à un même volume d'eau additionné de 3 gr. 50 d'acide sulfurique une teinte analogue à celle choisie pour terme de la réaction.

« Nous avons entrepris cette minutieuse vérification dans le but d'étudier non seulement le dosage proprement dit de l'acide urique, mais encore sa solubilité dans l'eau pure, dans l'eau acidulée avec les principaux acides usuels et, enfin, dans un certain nombre de solutions salines.

« Nous indiquerons prochainement les résultats de ces recherches. »

— Dérivés azotés du térébenthène. Note de M. C. Tanret, présentée par M. Berthelot.

« On sait qu'un mélange d'acide nitrique étendu d'alcool et d'essence de térébenthine donne lieu, au bout d'un certain temps, à une production de terpine et d'hydrates liquides de térébenthène. Les eaux mères de cette préparation dégagent alors des vapeurs nitreuses quand on les chauffe, et de l'ammoniaque si on les traite par des agents réducteurs; on en a conclu à la présence de corps nitrés dont la nature et les réactions n'ont pas été autrement déterminées. C'est cet examen que j'ai entrepris et qui m'a donné plusieurs *dérivés azotés du térébenthène*, corps nouveaux que je me suis proposé d'étudier. »

Suit le travail de l'auteur, qu'il complètera dans une prochaine communication.

— Effets de la transfusion du sang dans la tête des décapités. Deuxième note de M. J.-V. Laborde, présentée par M. Brown-Sequard.

— Sur la structure réticulée du protoplasma des infusoires. Note de M. Fabre-Domergue, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur l'anatomie d'un embryon humain de trente-deux jours. Note de M. C. Phisalix, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'origine des mouvements cycloniques, par M. Rey de Morande. Extrait d'une lettre au Secrétaire perpétuel.

« La discussion sur l'origine des tempêtes, qui se poursuit à l'Académie, me paraît avoir à tenir compte des travaux de MM. Legoarant de Tromelin et Schwedoff, qui, à mon avis, ont beaucoup éclairci cette question.

« Il devient probable que les mouvements cycloniques se forment habituellement vers l'équateur thermique, et dans cette région moyenne de l'atmosphère qui sert de limite commune aux vents alizés et contre-alizés. Ils résultent du déplacement des alizés, par un mouvement désigné par M. de Tromelin sous le nom de *cisaillement*.

« Toutes les fois que l'alizé austral empiète ainsi sur l'alizé boréal, il projette dans le contre-alizé boréal une masse d'air souvent considérable et toujours plus chaude que le milieu ambiant, puisque les alizés sont des vents inférieurs. Dès que cette projection a eu lieu, l'air ambiant afflue de toutes parts, pour rétablir l'équilibre de la température; mais, comme la rotation de la terre a pour effet de dévier vers l'ouest les vents qui arrivent du nord, et vers l'est les vents qui arrivent du sud, il en résulte un mouvement tourbillonnaire, ainsi que l'absence de tout vent au *centre* ou *œil* de la tempête.

« Les mouvements cycloniques qui viennent si souvent modifier le climat de nos contrées se formeraient ainsi, tout d'une pièce, vers l'équateur thermique et dans les régions moyennes de l'atmosphère. Ils n'auraient pas d'autre mouvement de translation que celui du contre-alizé boréal dans lequel ils se forment. »

CORRESPONDANCE

Cher docteur,

Dans votre numéro de février dernier, page 245, vous avez inséré un article de M. O. Hesse, dans lequel se trouve le passage suivant :

« Dans le compte rendu de l'expérience, publié dans le *Nieuw Tydschrift voor de* « *Pharmacie in Nederland*, le dosage du sulfate de cinchonidine optique a été omis; « de Vrij s'est borné à déterminer la quantité de cristaux séparés de la solution éthérée « obtenue dans l'application de son essai par le bisulfate. »

Comme M. Hesse cite bien le titre du journal hollandais, mais non pas le numéro ni la page, nul de vos nombreux lecteurs ne sera en état de vérifier la véracité de M. Hesse au sujet de cette omission par moi du dosage optique du sulfate de cinchonidine. C'est pourquoi je leur viens en aide en citant le mois de décembre 1885 et la page 245 du journal mentionné, où se trouve mon article : « Sur la quantité de la cinchonidine dans le sulfate de quinine de Jobst, préparé sous la direction de M. O. Hesse. »

Dans cet article se trouve le passage suivant, maintenant traduit par moi en français :

« Afin de déterminer exactement la quantité du sulfate de cinchonidine, je préparai « le tartrate de 5 grammes du sulfate de quinine en question, lequel tartrate fut exa- « miné *optiquement* par mon ami M. Koppeschaar. Il y trouva 90 pour 100 de tartrate « de quinine et 10 pour 100 de tartrate de cinchonidine, équivalant à 98.16 parties de « sulfate de quinine : $2(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})H^{2}SO^{4} + 8H^{2}O$, et 10.26 parties de sulfate de cin- « chonidine : $2(C^{19}H^{22}N^{2}O)H^{2}SO^{4} + 6H^{2}O$. Si, par conséquent,

« $98.16 + 10.26 = 108,42$ parties

« contiennent 10.26 parties de sulfate de cinchonidine, 100 parties de sulfate de quinine « doivent contenir 9.46 parties de sulfate de cinchonidine. »

Comme je n'ai nulle envie, pour des raisons bien connues par beaucoup de savants, d'entrer dans une polémique avec M. Hesse, ni sur la hydroquinine, alcaloïde nouveau dont les propriétés thérapeutiques sont encore totalement inconnues et qu'il veut néanmoins faire passer pour de la quinine, en admettant que le sulfate de quinine peut bien contenir 8 pour 100 de sulfate d'hydroquinine, ni sur un sujet quelconque, je me borne à faire connaître la véracité de M. Hesse en matière de citation d'un journal hollandais.

Agréez, cher docteur, l'assurance de ma considération bien distinguée.

J.-E. de Vrij.

La Haye, 4 mars 1887.

TITRAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR L'AZOTATE D'URANE

SUPPRESSION DU PROCÉDÉ A LA TOUCHE

Par M. CHARLES MALOT, ingénieur au chemin de fer du Nord.

L'oxyde d'urane forme une laque verte avec la matière colorante de la cochenille. Cette propriété peut être utilisée pour donner au dosage de l'acide phosphorique par l'azotate d'urane toute la rapidité et la précision que comporte un essai par liqueur titrée.

Les opérations préliminaires du dosage de l'acide phosphorique sont supposées conduites suivant la méthode citro-uranique de M. Joulie (exposée en détail dans le *Moniteur scientifique* de juin 1885), dissolution des phosphates dans l'acide chlorhydrique, précipitation de l'acide phosphorique dans la prise d'essai, au moyen de la liqueur citro-magnésienne, dissolution du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'acide azotique étendu.

Arrivé à ce point, on ajoute au liquide azotique quelques gouttes de teinture de cochenille (obtenue en traitant les cochenilles par l'eau bouillante), puis avec une pipette, de l'ammoniaque un peu étendue jusqu'à une coloration violette, qu'on fait disparaître en acidifiant légèrement avec une goutte ou deux d'acide azotique.

Dans ce liquide, chauffé à 100°, on ajoute les cinq centimètres cubes de la dissolution acide d'acétate de soude, puis on verse la solution d'azotate d'urane titré contenue dans une burette graduée.

Chaque goutte d'azotate d'urane produit, en tombant dans le liquide à essayer coloré par la cochenille, une tache vert bleuâtre, qui va en s'accentuant à mesure qu'on approche de la fin de la précipitation, et qui disparaît par l'agitation, tant que cette précipitation n'est pas complète, en laissant apercevoir dans le liquide la couleur rose de la cochenille.

Au moment précis où la précipitation est terminée, le liquide prend une coloration vert bleuâtre qui n'est plus modifiée par l'addition d'une nouvelle quantité d'azotate d'urane.

Arrivé à ce point, si l'on essaie le liquide à la touche, on n'observe pas de coloration sur le ferrocyanure. Cette coloration se produit nettement en ajoutant encore quelques gouttes d'azotate d'urane.

La réaction est donc très nette. Elle permet d'observer la fin de la précipitation avec plus de précision qu'en opérant à la touche et ne nécessite pas de correction.

On peut même, en apportant cette petite modification au procédé citro-uranique, employer une liqueur d'urane beaucoup plus étendue et appliquer la méthode au dosage de très petites quantités d'acide phosphorique. Il n'est pas non plus nécessaire d'employer un volume de liquide strictement limité à 75 centimètres cubes.

Je me suis servi avec avantage d'une solution d'azotate d'urane correspondant seulement à 2 milligrammes d'acide phosphorique par centimètre cube et j'ai pu doser facilement cet acide à 1/4 de milligramme près dans des échantillons en contenant de 3 à 4 centigrammes.

En opérant ainsi, on est amené à employer pour un dosage, 20 à 30 centimètres cubes de liqueur titrée, quantité suffisante pour abaisser la température du liquide à essayer au-dessous du degré où la précipitation du phosphate d'urane est bien nette.

Il faut donc prendre la précaution de maintenir pendant le dosage la température du liquide dans le voisinage de 100°.

On se rendra facilement compte, en effectuant de cette manière quelques dosages, de la quantité de teinture de cochenille qui permet de distinguer le plus nettement la fin de la précipitation. Il faut éviter d'en mettre un excès, qui ferait perdre en sensibilité ce qu'on gagnerait en intensité de coloration.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 *janvier* 1887.

La séance est ouverte à 6 heures.

M. Robert Bourcart lit son rapport sur le travail de M. Goppelsrœder concernant l'analyse du lait. Le comité prie M. Bourcart de se mettre en rapport avec l'auteur pour qu'un extrait de ce rapport soit publié au Bulletin.

Le comité reçoit, par l'entremise de M. Camille Kœchlin, de la part de M. Lefèvre, un volume traitant de la teinture et de l'apprêt des étoffes, faisant partie de l'*Encyclopédie Frémy*. — Des remerciements seront adressés à l'auteur et l'ouvrage restera déposé à la bibliothèque, à la disposition des membres du comité.

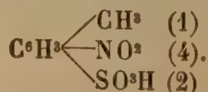
La séance est levée à 7 heures.

Séance du 9 *février* 1887.

La séance est ouverte à 6 heures.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et approuvé.

M. le secrétaire présente un pli cacheté déposé par la maison R. Geigy, de Bâle, à la date du 27 octobre 1883, sous le nº 382, et ouvert à la séance générale du 26 janvier 1887. Ce pli est relatif à une matière colorante jaune, découverte par M. le docteur Johann Walter, chimiste de la maison R. Geigy, et livrée au commerce, depuis l'époque du dépôt, sous le nom de jaune soleil. Ce colorant s'obtient par l'action des alcalis en solution concentrée et à chaud sur l'acide paranitrocrésylorthosulfonique



$$C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NO^2 & (4).\\ SO^3H & (2)\end{cases}$$

Il teint le coton en un beau jaune orangé directement sans mordant, aussi bien sur bain neutre que sur bain acide. — Le comité demande l'impression du pli *in extenso* au Bulletin.

MM. A. et E. Fischer, de Mayence, font à la Société l'offre de divers produits chimiques. On leur répondra en les engageant à se mettre directement en rapport avec les industriels du rayon.

M. Nœlting présente de la part de M. Casanovas, chimiste à Lieben près Prague, une note sur des enlevages blancs, bleus, jaunes, verts et noirs sur rouge Congo. L'article en question imite les enlevages sur rouge d'Andrinople. Le principe de la méthode consiste à réduire et à décolorer le congo par l'acétate stanneux, en ajoutant au réducteur une couleur, pour les enlevages colorés, qu'il n'altère pas, bleu au prussiate, jaune à la graine de Perse, noir au campêche réduit. — Le comité demande l'impression au Bulletin de la note de M. Casanovas.

La Société reçoit, de la part de M. Raschig, une demande de concours pour le prix sur une production économique de l'hydroylamine. Comme l'auteur désire que son procédé, pour lequel il a demandé des brevets d'invention dans divers pays, ne soit pas encore publié, le mémoire est renvoyé à M. Nœlting pour l'examen du procédé. Un membre du comité sera ultérieurement désigné pour faire des essais d'application industrielle. Les conclusions de cette commission ne seront publiées qu'après la prise des brevets.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

BREVETS PRIS A BERLIN CONCERNANT LES PRODUITS CHIMIQUES ET LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet W n° 4269.

Inscrit le 9 juillet 1886. — Exposé le 20 janvier 1887.

Procédé de préparation de l'aluminium par l'électrolyse de ses sels à froid.

Par le docteur Arwed-Walter, professeur au gymnase de Tarnowitz.

Objets du brevet :

1° Emploi de solutions de nitrate d'aluminium pur, particulièrement exempt de chlorure et de sulfate d'aluminium ainsi que de sels alcalins ou alcalino-terreux pour obtenir l'aluminium métallique par l'électrolyse à froid.

2° Melange de la solution de nitrate d'aluminium à électrolyser avec des acides gras, des alcools des aldéhydes, des acétones, des albuminates ou des corps sucrés.

Description :

I. — L'hydrate d'alumine commercial, dit *pur*, qui contient toujours de petites quantités de sels alcalins (provenant de l'alun qui a servi à sa préparation), est dissous dans un léger excès d'acide nitrique bien exempt de chlore. On ajoute à la liqueur une petite quantité d'acide tartrique qui détermine la séparation de bitartrate potassique. Après quelques jours de repos, on sépare la liqueur claire, par filtration ou décantation, et on la soumet à l'électrolyse. — En même temps, on ajoute à l'électrolyte en partie au début, en partie au cours de l'opération des acides organiques comme les acides formique, acétique, tartrique, citrique, oxalique, ou, mieux encore, des alcools primaires qui, sous l'influence de l'oxygène dégagé au pôle positif se transforment d'abord en aldéhydes ou en acétones, plus tard en acides : tels, en première ligne, les alcools méthylique, éthylique, etc., les albuminates, dont l'oxydation engendre de l'aldéhyde, enfin certaines variétés de sucres.

II. — L'alumine commerciale, dénommée pure, qui contiendrait encore de petites quantités de sels de sodium serait traitée de la manière suivante. On la dissout également dans l'acide nitrique exempt de chlore et on l'introduit dans un vase formé par une caisse rectangulaire en bois dont les parois sont doublées avec des plaques de cuivre platiné. A la surface de la liqueur nage un tamis dont le fond est formé par une plaque poreuse, ou mieux par du parchemin végétal, et qui contient également de la solution aluminique additionnée d'acide oléique, stéarique ou palmitique. Les choses étant ainsi disposées, on fait passer le courant des parois de l'augette métallique au centre du flotteur où baigne l'électrode négatif. On interrompt l'opération lorsque la solution extérieure est suffisamment débarrassée de sels de sodium. On la soumet alors à l'électrolyse avec les adjuvants énumérés en I dans un appareil disposé suivant le § V.

III. — Lorsque l'on part du sultate d'aluminium qui, généralement, retient plus ou moins de sulfate de patassium, on décompose le sel en dissolution dans l'eau, soit par le nitrate de baryum, soit par le nitrate de plomb. On débarrasse ensuite la liqueur décantée ou filtrée à clair, du potassium ou du sodium qu'elle peut tenir par l'un des moyens indiqués en I et II.

IV. — Si l'on dispose de minéraux aluminiques complètement exempts d'acide sulfu-

rique et d'alcalis, tels certaines variétés de bauxite, de diaspore, d'hydrargillite, etc., on les dissout dans l'acide nitrique pur et l'on en élimine la chaux et la magnésie à l'aide d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammonium. Le dépôt ainsi produit entraîne également tout l'acide phosphorique que pouvaient contenir les matières premières traitées. Le fer n'est séparé qu'au début du traitement électrolytique.

V. — Quelle que soit la matière première dont on est parti pour obtenir une solution d'hydroxyde aluminique aussi pure que possible et débarrassée surtout d'alcalis fixes et d'acide sulfurique, on soumet ensuite cette liqueur convenablement concentrée à l'électrolyse. L'appareil dont nous faisons usage se compose d'une série de cellules, suivant le dispositif usité pour la purification des métaux par l'électrolyse. On emploie comme électrodes des plaques de cuivre platiné; le courant est produit par une machine dynamo-électrique.

Avec un courant modéré mesurant environ 0.02 à 0.05 ampères par centimètre carré de surface de cathode, on obtient sur la plaque négative un dépôt gris, pulvérulent, assez peu adhérent, dont on enlève d'abord, au moyen d'un léger filet d'eau, de petites quantités d'alumine déposées à la surface.

On détache ensuite le dépôt métallique à l'aide d'un jet d'eau sous pression, on le lave à l'eau froide pure, notamment débarrassée de sel marin, et on le sèche doucement à l'air libre.

A l'état sec, l'aluminium ainsi obtenu offre l'aspect d'une poudre grise foncée qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu et froid, très lentement, au contraire, dans l'acide nitrique dilué froid, mieux dans l'acide nitrique chaud.

En conduisant l'opération avec beaucoup de soin, on arrive à déposer sur le cathode, formé de tôle de cuivre platiné ou de feuille d'aluminium, avec une densité de courant de 0.1 ampère par centimètre carré, une couche d'aluminium dense à éclat métallique.

Brevet K n° 5048.

Inscrit le 17 août 1886. — Exposé le 6 janvier 1887.

Perfectionnement dans la préparation des cyanures comme produits accessoires de la fabrication du gaz.

Par le docteur KUNBLAUCH, chimiste de l'usine à gaz municipale de Cologne, à Ehrenfeld-Cologne.

Objet du brevet :

Préparation du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et des cyanures, à l'aide des gaz résultant de la distillation sèche de la houille, des lignites, de l'anthracite, de la tourbe, des schistes bitumineux ou du bois, ainsi que des gaz des hauts fourneaux, en mettant ces gaz en contact intime avec un liquide (eau, eau salée ou toute autre dissolution appropriée) contenant en dissolution ou en suspension :

1° Un ou plusieurs des composés énumérés ci-dessous (groupe A) avec un ou plusieurs des composés du groupe B;

2° Ou bien lorsque les gaz sont suffisamment riches en ammoniaque avec un ou plusieurs corps du groupe B seul.

Groupe A : Alcalis, ammoniaque, eaux du gaz, terres alcalines, magnésie, carbonates, sels polythioniques ou sulfures des bases ci-dessus.

Groupe B : Fer, manganèse et zinc, ou l'un des oxydes naturels ou industriellement obtenus, hydrates ou carbonates de ces métaux.

Les oxydes, hydrates ou carbonates, peuvent être ajoutés à la liqueur tout préparés ou bien être précipités au sein même du liquide par le mélange de réactifs appropriés.

Le présent brevet ne réserve les substances ci-dessus pour l'absorption du cyanogène

qu'en tant qu'elles se trouveraient en *dissolution* eu en *suspension* au sein d'une *masse liquide*. Il ne prétend point en limiter l'emploi à l'état de masses solides sèches ou humides.

Description :

Les gaz contenant du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique sont mis en contact intime avec une solution aqueuse très divisée contenant les oxydes, hydrates ou carbonates ou les combinaisons énumérées dans l'objet du brevet sous le titre de groupe A.

A cet effet, l'on peut employer, suivant les cas, l'un quelconque des dispositifs usités pour mettre en contact un gaz avec un liquide à l'état très divisé, de facon à multiplier le plus possible la surface d'absorption.

Lorsque le gaz produit est suffisamment chargé d'ammoniaque, on peut se passer d'ajouter une base alcaline ou alcalino-terreuse du groupe A.

Les oxydes, hydrates ou carbonates peuvent être introduits tout préparés dans le liquide d'absorption ou être produits au sein même de la liqueur par le mélange de réactifs convenables.

Brevet L n° 3957.

Inscrit le 21 octobre 1886. — Exposé le 17 janvier 1887.

Perfectionnements dans la préparation des savons avec obtention simultanée de lessives contenant la glycérine.

Par Gustave LINZET et Jules VIANDEY, à Paris.

Objet du brevet :

Procédé de saponification des corps gras consistant à les traiter, simultanément et dans une même opération, sous pression ordinaire, par les lessives alcalines à 30-40° Baumé et par une dissolution saturée de sel marin.

Description :

Le corps gras fondu et chauffé à une température inférieure à 100° centigrades est traité d'abord par une lessive alcaline marquant 30-40° Baumé, puis, immédiatement après, par une solution de chlorure de sodium saturée. Les quantités de réactif sont calculées de telle manière qu'il y ait en présence, pour 100 parties de graisse :

Soude caustique (Na^2O) ?	15 parties,
Chlorure de sodium	10 parties.

On porte la masse à l'ébullition puis, lorsque la saponification est achevée, on y ajoute :

Eau	30 parties.

pour amincir la pâte et faciliter la séparation de la solution glycérinée.

Pour obtenir des solutions de glycérine ne contenant que de petites quantités d'alcali libre à l'aide des savons préparés par le procédé dit de *saponification à froid*, on traite ces savons à chaud par de l'eau salée qui se charge de la glycérine.

Dans les deux cas, les opérations suivantes sont absolument celles de la fabrication usuelle du savon.

Brevet C n° 2050.

Inscrit le 9 août 1886. — Exposé le 13 janvier 1887.

Procédé de préparation de savons avec les eaux de fusion du suif ou d'autres graisses analogues.

Par Nicolas J. Clute, Preston B. Rose et James M. Auberg, à Chicago-Illinois, W. S. A.

Objet du brevet :

Emploi des lessives en petites eaux résultant de la fusion, par l'un quelconque des procédés employés, du saindoux, du suif ou d'autres graisses analogues, en traitant ces eaux par un alcali, avec ou sans addition de résine, de suif ou d'autres graisses ou huiles.

Description :

Les proportions des corps qu'il convient d'employer, pour la préparation de savons avec les petites eaux de fusion du suif, sont approximativement les suivantes :

Petites eaux réduites par évaporation à moitié volume........	50 kilogr.
Suif..	45 kilogr.
Résine..	7 kil. 1/2.

On emploie la soude caustique en quantité suffisante pour obtenir une complète saponification.

Les détails de la préparation ne diffèrent point de ceux de la fabrication ordinaire des savons et n'ont pas besoin d'être décrits.

Brevet R n° 3872.

Inscrit le 14 septembre 1886. — Exposé le 10 février 1887.

Préparation de substances solides, cristallisées, de la nature des alcools ou des éthers et d'acide oléique libre avec les déchets de grains.

Par Louis Rappaport, à Breslau, Friedrich-Wilhelmstr, 13.

Objet du brevet :

Préparation de substances solides de la nature des alcools et des éthers, ainsi que d'acide oléique libre avec les déchets d'avoine, de riz, de maïs, de millet et d'autres graines analogues en soumettant ces substances à l'extraction chimique par la benzine ou un autre solvant analogue. L'extrait obtenu est traité par une petite quantité d'alcool; on laisse reposer, puis on filtre. Le résidu resté sur le filtre est lavé avec de l'alcool, de l'éther ou une lessive alcaline, puis purifié par recristallisation dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Description :

On extrait la farine de l'une des graines ci-dessus au moyen d'un agent chimique ou par une pression énergique entre des plaques de métal chauffées. L'extrait de consistance huileuse ainsi obtenu contient, à côté d'acide oléique, des substances alcooliques ou éthérées. Pour séparer celles-ci, on laisse l'extrait en repos pendant plusieurs jours en présence de petites quantités d'alcool qui en déterminent la solidification. On jette sur filtre; la liqueur qui passe contient l'acide oléique. Pour en débarrasser complètement les cristaux restés sur filtre, on les lave avec de l'alcool, de l'éther, ou encore avec une lessive étendue d'alcali caustique.

Pour purifier complètement les substances ainsi isolées, il suffit de les faire cristalliser deux ou trois fois dans la benzine, le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Brevet K n° 5029.

Inscrit le 6 août 1886. — Exposé le 6 janvier 1887.

Procédé de préparation de méthylemorphine (codéine) et d'éthylemorphine.

Par le docteur Albert KNOLL, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Préparation de méthylemorphine (codéine) et d'éthylemorphine en faisant réagir les sels de l'acide méthylesulfurique ou éthylesulfurique sur des solutions alcalines de morphine, de morphine sodique ou potassique, calcique, strontique ou barytique.

Description :

Pour préparer la méthylemorphine ou codéine on prépare une solution avec :

Morphine	1 partie.
Alcool à 90°	2 parties.

et l'on y ajoute une lessive de soude ou de potasse jusqu'à complète dissolution de l'alcaloïde.

On ajoute à la liqueur la quantité calculée ou un léger excès de méthylesulfate de potassium ou de sodium et l'on porte à l'ébullition pendant deux heures environ au réfrigérant ascendant. La codéine se forme en quantité presque théorique tandis que la liqueur brunit et se trouble.

On procède exactement de la même manière pour préparer l'éthylemorphine.

Brevet F n° 2965.

Inscrit le 22 septembre 1886. — Exposé le 24 janvier 1887.

Procédé de préparation de l'acétoparanisidine et de la salicyleparanisidine.

Par FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Procédé de préparation de l'acétyleparanisidine (acétoparanisidine ou acétoparanisidine en traitant la paranisidine par l'acide acétique cristallisable, le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. Lorsque l'on emploie l'acide acétique, il est avantageux de favoriser son action au moyen d'agents de condensation, comme le chlorure de zinc.

2° Procédé de préparation de salicyleparanisidine en faisant agir l'acide salicylique sur la paranisidine, en présence du trichlorure de phosphore.

Description :

La paranisidine s'acétyle assez aisément par l'ébullition avec un excès d'acide acétique cristallisable. La combinaison se sépare à l'état cristallin lorsque l'on verse le produi dans l'eau. L'acétyleparanisidine cristallise de l'eau chaude en feuillets incolores fondant à 126°5 et distillant presque sans décomposition. Elle est bien soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et la benzine ; assez peu dans la ligroïne.

Au lieu d'acide acétique glacial, on peut employer le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique ou encore ajouter à l'acide acétique un agent déshydratant comme le chlorure de zinc ou le trichlorure de phosphore.

Pour préparer la salicyleparanisidine, on chauffe au bain d'huile parties égales d'acide salicylique et de paranisidine. Lorsque le mélange est fondu, vers 100°, on commence à ajouter, peu à peu, une partie de trichlorure de phosphore en continuant à élever la température pour atteindre finalement 190° environ. Après le refroidissement, on reprend

le produit de la réaction par l'eau bouillante, on le lave avec une solution faible de carbonate de soude ; pour le purifier, on le recristallise dans l'alcool.

La salicyleparanisidine cristallise en petits cristaux grenus. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine chaude. Elle fond à 152°5. On ne peut la distiller, sous pression ordinaire, sans décomposition.

Brevet K n° 5206.

Inscrit le 24 novembre 1886. — Exposé le 7 février 1887.

Procédé de préparation des dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires.

Par Kalle et Cᵉ, à Biebrich-sur-Rhin.

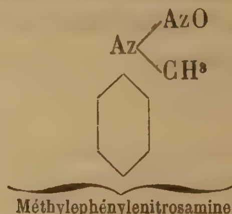
Objet du brevet :

Préparation des dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires en faisant réagir l'acide chlorhydrique en solution alcoolique froide sur les nitrosamines correspondantes, ou bien en faisant réagir l'acide nitreux sur les amines secondaires en solution dans l'alcool chlohydrique. Ce procédé est applicable à tous les dérivés mono-alkylés de l'aniline, des toluidines, xylidines, cumidines, α et β-naphtylamines, aux α-α, β-β et α-β-dinaphtylamines, aux phényle, crésyle, yxlile α et β-naphtylamines, enfin aux tétrahydroquinoléines et aux hydroquinoléines mono et diméthylées.

Description :

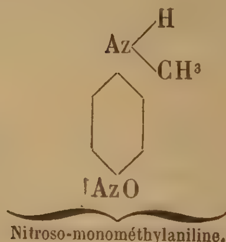
On obtient les nitrosodérivés des amines aromatiques secondaires en faisant agir l'acide chlorhydrique en solution alcoolique froide sur les nitrosamines correspondantes. Celles-ci éprouvent une simple transformation moléculaire, le groupe nitrosyle passant de l'atome d'azote à l'un des atomes de carbone du noyau benzique.

Le composé :



Méthylephénylenitrosamine

par exemple, se transformant en :



Nitroso-monométhylaniline.

On traite *une partie* de méthylephénylenitrosamine par *deux parties* d'alcool fortement chargé de gaz chlorhydrique. Le mélange se colore presque instantanément à froid en orangé foncé et se prend bientôt en un magma cristallin de chlorhydrate de nitroso-monométhylaniline.

On obtient ce même composé directement en traitant la monométhylaniline dissoute dans 20 parties environ d'alcool chlorhydrique et bien refroidie, par l'acide nitreux.

La nitrosomonométhylaniline offre des propriétés tout à fait voisines de celles que l'on connaît à la nitrosodiméthylaniline découverte il y a longtemps par Baeyer et Caro.

La préparation des autres composés de cette série n'offre aucune particularité ; on les obtient tous suivant le procédé ci-dessus.

Les nouvelles combinaisons nitrosées trouvent leur emploi pour la préparation de nombreuses matières colorantes de la classe des indamines, indophénols, indulines, gallocyanines, safranines, bleu de méthylène, enfin couleurs de Meldola (Raphaël).

Brevet B nº 6600.

Inscrit le 26 mars 1886. — Exposé le 31 janvier 1887.

Procédé de préparation de la pararosaniline à l'aide de bases paranitrobenzylées et des sels halogénés des bases aromatiques.

Par Heinrich Baum, directeur à Mannheim.

Objet du brevet :

Préparation de pararosaniline et de ses homologues comme de leurs dérivés mono, di ou trialkylés, mono, di ou triphénylés en faisant réagir les bases aromatiques paranitrobenzylées secondaires et tertiaires du tableau A, à une température de 120-150°, sur les sels halogénés des bases aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires du tableau B, en présence de chlorure ferreux ou de combinaisons de fer au minimum.

A.

Paranitrobenzylaniline, méthylaniline ou éthylaniline.
Paranitrobenzylediphénylamine.
Paranitrobenzyle-benzylaniline.
Paranitrobenzylorthotoluidine, méthyle ou éthylorthotoluidine.
Paranitrobenzylorthotolylephénylamine, orthoditolylamine.
Paranitrobenzyleparaxylidine, méthyle ou éthyleparaxylidine.
Paranitrobenzyle-métaxylidine, méthyle ou éthylemétaxylidine.

B. *Chlorhydrates de :*

Aniline, méthylaniline, éthylaniline.
Benzylaniline, diphénylamine.
Ethylediphénylamine, benzylediphénylamine.
Dibenzylaniline.
Orthotoluidine et dérivés alkylés.
Benzylorthoditolylamine.
Ortholylephénylamine.
Dibenzylorthotoluidine.
Paraxylidine et ses dérivés alkylés.
Métaxylidine et ses dérivés alkylés.

Description :

L'exemple suivant est applicable presque sans modification à tous les mélanges que fourniraient un composé du tableau A avec l'une des amines du tableau B.

On mélange intimement :

Paranitrobenzylaniline	250	kilogrammes.
Chlorhydrate d'aniline	129	—
Chlorure ferreux cristallisé	25	—

et l'on porte le mélange pendant 6 heures à 125-130°, puis, pour achever la réaction, à 140° pendant un certain temps.

La masse se colore d'abord en vert d'herbe et contient alors une matière colorante soluble dans l'alcool en bleu; plus tard, la cuite prend l'éclat métallique; on l'interrompt lorsque, par le refroidissement, une tâte prélevée dans la masse devient bien cassante et présente un beau reflet d'or vert.

On traite le produit comme la cuite de fuchsine ordinaire; on lessive la masse à plusieurs reprises à l'eau bouillante; ou bien, mieux, on la reprend par 10 volumes d'eau bouillante additionnée de 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique; elle se dissout alors presque sans résidu. On ajoute à la liqueur 100 kilogrammes de sel marin. Par le refroidissement il se sépare d'abord une petite quantité d'une matière colorante qui teint en beau bleu; en neutralisant à peu près la liqueur filtrée et froide, on déplace la pararosaniline que l'on purifie suivant les méthodes habituelles.

Brevet L n° 4049.

Inscrit le 13 décembre 1886. — Exposé le 10 février 1887.

Perfectionnements dans la préparation d'un nouvel acide amidosulfonique et de matières colorantes dérivées, brevetées par la patente n° 38735 des mêmes auteurs.

Addition au brevet n° 38735.

Par A. LEONHARDT, à Mühlheim in Hessen.

Objet du brevet :

1° Préparation de l'acide amidosulfonique spécifié dans le brevet principal en faisant agir simultanément une lessive caustique et la poudre de zinc sur l'acide paranitrotoluène sulfonique; faisant bouillir jusqu'à décoloration la liqueur colorée en jaune orangé intense qui contient le produit de condensation et précipitant la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique.

2° Préparation de couleurs azoïques mixtes à l'aide du dérivé tétrazoïque de l'acide diamidodisulfonique de condensation obtenu suivant 1°, en faisant réagir une molécule de ce dérivé, d'abord sur une molécule de l'une des amines ou de l'un des phénols indiqués dans notre premier brevet, puis, après un certain temps, ajoutant une molécule d'un autre de ces phénols ou de ces amines.

Description :

Pour obtenir notre nouvel acide amidosulfonique, il suffit de faire bouillir la solution aqueuse, le paranitrotoluène avec de la soude caustique et de la poudre de zinc jusqu'à décoloration de la liqueur qui, au début, prend une couleur jaune-rouge intense. On filtre alors et l'on déplace l'acide amidosnlfonique formé par l'acide chlorhydrique.

La combinaison hydrozinique de notre acide amidosulfonique, bouillie avec du sulfate de cuivre, fournit un dérivé également sulfoconjugué qui, distillé sur de la chaux sodée, engendre du stilbène. Par suite de ces réactions, nous considérons notre nouvel acide amidosulfonique comme étant un acide *diamidostilbène-disulfonique.*

Exemple de préparation d'une matière colorante azoïque mixte.

Soit à préparer le dérivé colorant mixte engendré par l'union du tétrazostilbène disulfonique avec l'α-naphtol et le phénol.

On préparera d'abord le dérivé tétrazoïque avec :

Sel de sodium de l'acide amidosulfonique.............	20 kilogrammes.
Eau et glace....................................	Quantité suffisante.
Nitrite de sodium................................	7 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 21°.........................	25 —

Après un certain temps de repos, on coulera cette liqueur dans une dissolution également froide préparée avec :

Phénol	9 kil., 5.
Soude caustique	4 kilogrammes.
Acétate de sodium	20 —

On laisse en contact pendant quelques jours, puis on ajoute une solution fortement alcaline de :

α-naphtol	15 kilogrammes.
Avec eau et sel de soude	Quantité suffisante.

La matière colorante formée est déplacée par le sel marin et purifiée suivant les méthodes usuelles.

Brevet F n° 2696.

Inscrit le 8 février 1886. — Exposé le 14 février 1887.

Perfectionnements dans la fabrication des nouvelles couleurs azoïques jaunes, rouges et bleues obtenues avec les dérivés tétrazoïques des diamidodiphénoléthers et les phénols ou les amines.

Addition au brevet n° 38802.

Farbenfabriken, anciennement Fr. Bayer et C^e^, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs azoïques, teignant le coton non mordancé, sur bains alcalins, en faisant réagir d'abord une molécule d'un tétrazodiphénoléther (1) sur une molécule de l'une des amines ou de l'un des phénols, ou d'un acide sulfonique ou carbonique dérivés suivants :

Phénol, crésols;
Dioxyphénols:
α ou β-naphtols;
Dioxynaphtalines;
Aniline, toluidines, xylidines, cumidine;
Métaphénylènediamine, métatoluylènediamine;
α ou β-naphtylamines;
Acides sulfoniques ou carboniques dérivés;

puis en combinant le produit intermédiaire ainsi obtenu avec une molécule d'un autre de ces phénols, amines, acides phénolsulfoniques ou phénolcarboniques, acides aminesulfoniques ou aminecarboniques.

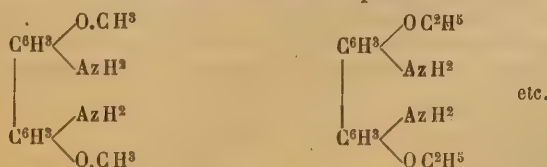
Description :

Exemple I. — *Matière colorante obtenue avec la dianisidine, l'acide α-naphtylaminesulfonique et l'α-naphtylamine.*

On transforme, suivant les indications de notre brevet principal, la dianisidine en son dérivé tétrazoïque. On fait couler la liqueur ainsi obtenue dans une dissolution d'acétate

---

(1) Obtenu par l'action de l'acide nitreux sur un diamidodiphénoléther comme :



de sodium contenant une quantité d'acide α-naphtylaminesulfonique représentant exactement une molécule pour une molécule de dianisidine.

Si l'on a employé pour diazoter celle-ci 10 kilogrammes de nitrite de sodium, par exemple, il faudra prendre :

AAcide naphtionique	16 kilogrammes.
Acétate de sodium	32 —

Après peu de temps de contact, il se dépose un précipité brun qui représente le produit intermédiaire dont il a été parlé plus haut. Si l'on ajoute maintenant à cette combinaison une solution aqueuse de chlorhydrate d'α-naphtylamine et que l'on laisse les substances en contact pendant 24 heures environ, en agitant fréquemment, puis en neutralisant avec un alcali, on obtient une matière colorante insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, qui teint le coton en rouge bleuté très intense.

Au lieu des dérivés α-amidosulfonique et α-amidé de la naphtylamine, on peut employer avec le même succès les isomères β correspondants.

Exemple II. — *Couleur préparée avec la dianisidine, l'α-naphtol et l'acide α-naphtolsulfonique.*

On obtient une couleur teignant bien le coton en nuances bleues verdâtres en faisant réagir le tétrazodianisol sur une molécule d'α-naphtol en solution d'acétate de sodium, puis en combinant le produit intermédiaire formé avec un acide α-naphtolsulfonique. Pour 10 kilogrammes de nitrite de sodium employés à diazoter la dianisidine, il faut employer :

α-naphtol	10 kilogrammes.
Acétate de sodium	20 —

et, dans la seconde réaction :

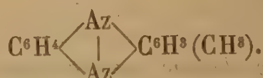
α-naptholmonosulfonate de sodium	18 kilogrammes.

SUR LA PHÉNAZINE, LA SUBSTANCE MÈRE DU ROUGE DE TOLUYLÈNE ET DES SAFRANINES

D'après V. Merz et Bernthsen.

(*Dingler's polytechniches Journal*, t. 262, p. 480.)

En chauffant l'orthotoluylènediamine avec de la pyrocatéchine, V. Merz (1) a obtenu un corps qu'il appelle méthylephénazine, dont la constitution est représentée par le schéma :

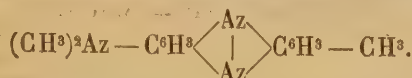


Le même composé a été obtenu par A. Bernthsen et H. Schweitzer (2) par la décomposition d'une matière colorante appartenant au groupe du rouge de toluylène.

Le rouge de toluylène $C^{15}H^{16}Az^4.HCl$, qui se forme en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur la métatoluylènediamine et en oxydant le bleu de toluylène (indamine) ainsi obtenu, contient un groupe amidé qu'on peut enlever par l'acide nitreux. Le produit qui en résulte offre beaucoup d'analogie avec la couleur *eurhodine*, préparée par Witt en faisant réagir l'orthoamidoazotoluène sur l'α-naphtylamine et qui appartient au groupe des quinoxalines. En diazotant cette substance, on obtient un composé de la for-

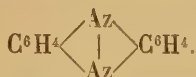
(1) *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, 1886, p. 725.
(2) *Ibid.*, 1886, p. 2604.

mule $C^{15}H^{15}Az^3$ qui est en belles aiguilles ou en prismes aplatis d'un rouge grenat à reflets verts ; il est nettement basique, se dissout dans les acides étendus avec une couleur violette, dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge-brun passant au vert, au bleu puis au violet par la dilution, avec une magnifique fluorescence jaune d'or. Ce composé est à envisager comme la diméthylamidométhylephénazine :

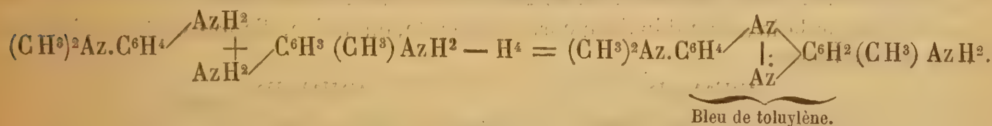


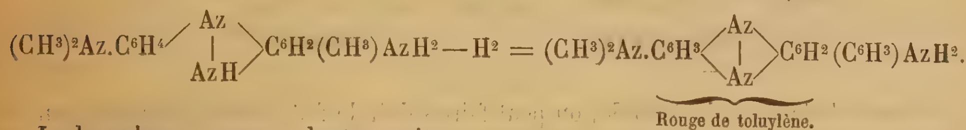
En remplaçant, dans la préparation du rouge de toluylène, la nitrosodiméthylaniline par la paraphénylènediamine, — on oxyde un mélange de cette base avec de la métatoluylènediamine, — on obtient un *bleu de toluylène simple* et ensuite un *rouge de toluylène* qui, tous deux, contiennent le groupe AzH^2 à la place du groupe $Az(CH^3)^2$. En traitant de même ce rouge de toluylène le plus simple par l'acide nitreux, on en enlève deux groupes amidogènes et l'on obtient une substance faiblement basique, en aiguilles jaunes fondant à 117-117°5, sublimable, se dissolvant en rouge sang dans l'acide sulfurique concentré ; cette substance n'est autre que la méthylephénazine de V. Merz, homologue de l'azophénylène de Claus.

Les couleurs du groupe du rouge de toluylène dérivent donc de l'azophénylène ou phénazine :

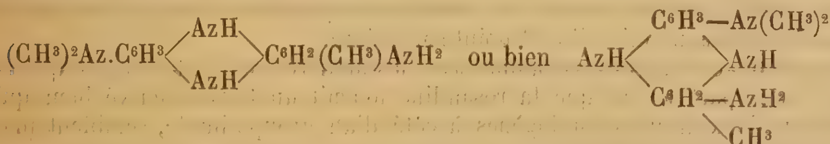


La formation du groupe de toluylène s'explique par les réactions suivantes :





La leucobase correspondante serait :



dont l'analogie avec les formules du *leuco-bleu de méthylène*, de la *leukothionine*, etc., saute aux yeux.

Comme on voit, le reste imide joue dans le groupe du rouge de toluylène le même rôle que le soufre dans le groupe du bleu de méthylène.

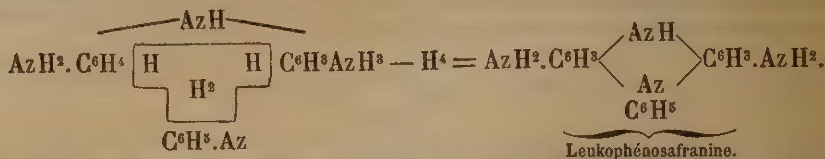
Le rouge de toluylène étant étroitement apparenté aux *safranines*, on ne peut guère plus douter que ces dernières aussi soient des dérivés de la *phénazine*.

Ce sont ces relations que Bernthsen s'est appliqué à démontrer (1).

Le représentant le plus simple, le prototype des safranines, dont le dérivé triméthylé n'est autre que la safranine ordinaire, est la phénosafranine de Witt qui représente la diamidophénazine plus un groupe C^6H^4, c'est-à-dire qu'elle dérive de la phénosafranine par la substitution de C^6H^5 à H. Cette substitution, d'après les faits établis par Nietzki (2), ne peut se produire qu'avec le concours de l'atome d'azote qui joint les deux autres

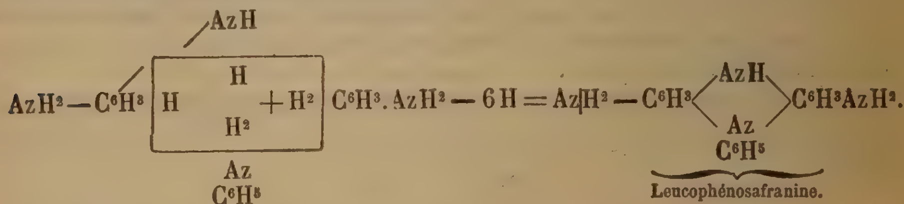
(1) *Loc. cit.*
(2) *Annalen der Chemie*, 1883, t. 249, p. 386.

restes phénylés. C'est ainsi que la leuco-phénosafranine se forme par oxydation d'un mélange d'une molécule de paradiamidodiphénylamine (leukoindamine avec une molécule d'aniline.

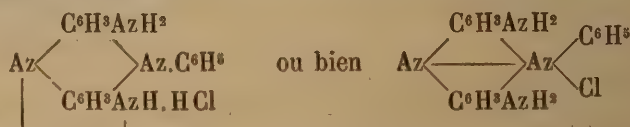


Cette manière de voir concorde avec les observations de Nietzki, d'après lequel les amines primaires seules sont capables d'engendrer des safranines avec les leukoindamines, et non les amines secondaires et tertiaires.

La formation des safranines dans l'ancien procédé de fabrication encore usité aujourd'hui est expliquée par les schémas suivants :



Ici apparaît encore très nette l'analogie avec la leucothionine dans laquelle S remplace le groupe AzC^6H^5 de la phénosafranine. Pour les safranines elles-mêmes, engendrées par perte de 2 H de la leucocombinaison correspondante, on arrive, d'après Berthsen, à l'une des deux formules :



En faveur de la seconde formule, on peut faire valoir le fait que la safranine fournit un tétrazodérivé, ce qui semble y prouver l'existence de deux groupes amidogènes. La safranine serait ainsi un chlorure de diamidophénylephénazonium, ce qui expliquerait bien que les alcalis ne lui enlèvent point son chlore.

La complète analogie des safranines avec les matières colorantes du groupe des thionines, d'autre part le fait que la rosaniline fournit un tridiazodérivé bien qu'on n'y admette que deux groupes amidogènes à côté d'un groupe imide, semblent plaider en faveur de la première formule.

Rappelons enfin que M. Andressen (1) est arrivé indépendamment de Bernthsen à des vues tout à fait semblables sur la constitution des safranines et sur leurs relations avec les couleurs du groupe du bleu de méthylène.

NICKEL, MATIÈRE POUR CAPSULES ET CREUSETS

Par A. Wanklyn.

Il est bien connu que le nickel pur est un des métaux les plus tenaces et qu'il fond seulement à de très hautes températures. Il a un très beau grain, prend un haut degré de poli, est très compact et inaltérable.

Ces qualités ont conduit à l'employer en creusets et en capsules d'évaporation. J'ai eu

(1) *Berichte*, 1886, p. 2212.

récemment quelques-uns de ces vases dans mon laboratoire. — Les notes qui suivent peuvent intéresser les lecteurs des *Chemical News*.

Un petit creuset en nickel pur, acheté chez Becker, dans Maiden Lane, pour 2 s. 8 d., pesait 17 gr. 6025. On le fit chauffer fortement sur un grand brûleur Bunsen et, après refroidissement, on le pesa de nouveau ; la plus légère altération de poids ne put être découverte.

Un creuset plus grand du poids de 39 gr. 666 fut ensuite soumis à la même épreuve et offrit la même constance de poids après l'ignition.

Pour plusieurs études, les creusets en nickel pur sont tout à fait aussi utiles que les creusets en platine et ils sont bien moins chers puisqu'ils coûtent seulement un dixième à peu près du poids du platine.

Ils résistent d'une manière remarquable à l'action des alcalis. Il n'y eut aucune altération de poids du creuset après y avoir fait fondre de la potasse caustique.

L'acide hydrochlorique à froid, soit étendu, soit concentré, peut être employé pour nettoyer ces creusets sans causer aucune altération du poids.

L'huile de vitriol froide est parfaitement sans action, mais l'acide nitrique concentré les attaque en occasionnant une perte de poids rapide.

Mon expérience me conduit à recommander spécialement les capsules en nickel comme vases appropriés à l'extraction des résidus d'eaux ou des matières solides du lait ; car, en vérité, pour ces préparations, je ne crois pas le nickel inférieur en quoi que ce soit au platine.

7 janvier 1887.

Ustensiles de laboratoire en nickel.

Par Bertram Blount.

(*Chemical News*, 7 janvier 1887.)

J'ai été moins heureux que M. Wanklyn dans mes épreuves des creusets en nickel. Aussitôt que j'eus appris qu'on pouvait se procurer cette sorte de vase, j'achetai un petit creuset du prix de 2 s. 6 d. et je fis quelques expériences simples avec son couvercle.

Je trouve dans mes notes :

Sur une bonne flamme Bunsen :

	gr.
Poids du couvercle poli	13,045
— après ignition	13,048
— en chauffant plus	13,040
— —	12,978

Une pellicule brune apparut sur le couvercle, et alla s'épaississant jusqu'à former des plaques presque noires, adhérant très faiblement au métal subjacent ; elles furent détachées avant de prendre le poids.

Soupçonnant ces plaques de contenir du carbone et de devoir leur formation au contact du nickel avec la partie de la flamme contenant des corps inoxydés, j'écartai le couvercle jusqu'au bord extrême de la flamme Bunsen où après être resté pendant une heure il avait gagné 2 milligrammes et pesait 12 gr. 980.

Il fut chauffé de nouveau pendant une heure dans la même position et son poids resta constant.

J'essayai sa manière d'agir avec les agents chimiques :

1. *Nitre.*

	gr.
Poids après fusion pendant 15 minutes	12,992
— 30 —	13,042

La surface était couverte de soufflures et évidemment oxydée, comme le montra une augmentation de poids considérable, quoique le nitre ne contînt pas de nickel.

2. *Potasse caustique.*

	gr.
Poids du couvercle après nettoyage..................	12,9725
— fusion de 10 minutes..............	12,9723

On ne trouva pas de nickel dans la potasse.

3. *Cyanure de potassium.*

	gr.
Poids après 10 minutes de fusion..........................	12,9226

Le cyanure contenait du nickel.

Le même creuset fut ensuite chauffé dans une moufle à gaz; il se couvrit d'écailles d'un bel éclat, comme de la mine de plomb polie, faiblement adhérentes sur la face extérieure — d'une texture rude et d'une teinte gris verdâtre sur l'autre.

D'après les expériences qui précèdent, les emplois du nickel pour des usages chimiques sont limités à :

1° Ignitions sèches (c'est-à-dire sans fusion) dans une flamme oxydante, pourvu que la chaleur ne soit pas trop intense.

2° Fusion des alcalis caustiques (d'où l'on peut déduire probablement).

3° Fusion avec de l'hydrate de baryum.

4° Fusion avec des carbonates alcalins.

C'est assurément pour ce métal un champ vaste, et, comme l'a montré M. Wanklyn, digne de la grande attention des chimistes; mais son inaptitude à résister aux hautes températures, spécialement au contact d'une flamme réductrice, limite considérablement son emploi et demande des précautions pour s'en servir.

Il est d'ailleurs possible que le creuset et le couvercle dont j'ai fait usage ne soient pas un bon échantillon et que leur manière d'être résulte de quelque particularité; l'expérience d'autres chimistes, en des conditions convenables, élucidera ce point.

Ustensiles de laboratoire en nickel.

Par Th. Bruce-Warren.

(*Chemical News*, 14 janvier 1887.)

Il y a déjà quelque temps, j'ai eu l'occasion d'examiner des échantillons de nickel en cubes, d'Allemagne et d'Angleterre, et en outre un échantillon de nickel en grains, anglais. — J'ai trouvé les échantillons anglais fortement attirables à l'aimant tandis que les échantillons d'Allemagne n'étaient pas du tout attirés par le même aimant.

La conclusion importante déduite de ce résultat était que certains métaux sont capables de détruire la propriété magnétique du nickel.

C'est un fait bien connu que les fils d'*argent d'Allemagne* sont si grandement dépourvus d'influence magnétique qu'on les emploie dans une grande proportion pour les appareils électriques à titre de spirales de résistance. Le métal allié au nickel pour son emploi dans ces appareils est le cuivre. Cet alliage est si ductile qu'il n'y a point de difficulté à le tirer en fils très fins. Sa souplesse, quand sa fabrication est récente, permet de le couvrir avec la soie ou le coton, et la seule précaution nécessaire est de ne pas employer une tension plus grande qu'il ne faut pour tenir le fil droit sur la machine à couvrir.

C'est un autre fait notoire que les fils fins deviennent avec le temps si fragiles qu'ils se brisent en les roulant simplement sur une bobine ordinaire. En outre on a trouvé dans ces fils une si grande variation de résistance et une si grande difficulté de leur conserver de la permanence sous ce rapport, que l'alliage a été remplacé par celui du platine et de l'argent.

Il est singulier qu'un changement si visible et si important dans l'alliage de nickel ait pu passer sous silence sans aucune explication. Je n'ai pas trouvé de fils d'un calibre

plus gros — c'est-à-dire 16 à 20 B. W. G. — devenant fragiles, et dans les fils plus fins j'ai remarqué que leur fragilité se présente après plusieurs mois, même lorsqu'on ne les a pas fait traverser par un courant électrique.

Lorsque j'eus à m'occuper des capsules, creusets, toiles, fils et triangles en nickel, qu'on se procure aisément aujourd'hui, j'en obtins une fourniture de MM. Thomson et Mercer.

Je n'y trouvai aucun indice d'attraction magnétique, et pensant que le nickel pur n'était ni malléable, ni ductile, je crus qu'il serait intéressant de reconnaître le métal dont il était mêlé pour modifier au point observé ses caractères physiques.

Je trouvai qu'il était chargé d'une très petite quantité d'étain et d'une très petite quantité de fer, ce dernier n'étant peut-être qu'une impureté accidentelle. De ce fait que les creusets diminuaient de poids en les chauffant avec précaution, on pouvait soupçonner la présence de l'arsenic ou de tout autre métal volatil ; mais le résultat de mes analyses ayant toujours été négatif, je pensai qu'il n'était pas improbable que la dissociation à haute température expliquerait les changements qui ont été observés.

Les supports — triangles de fil — et les toiles devinrent fragiles et tout à fait pulvérulents en un temps court. Il y avait évidemment contraction dans le fil employé pour les triangles. Les creusets étaient assombris à l'extérieur, mais, en les chauffant avec précaution et les essuyant simplement quand ils étaient refroidis, la perte de poids était très légère ; mais dans une flamme fumeuse le creuset s'exfoliait en un dépôt noir floconneux en perdant rapidement de son poids. Les mêmes creusets, mis dans un lit de magnésie, ne subissent plus ces altérations.

Pour les fusions des alcalis, ces capsules et creusets sont, autant que le comportent mes expériences, supérieurs au platine ; mais pour obtenir les résidus d'eaux où se trouve du chlorure de magnésium, le résidu est légèrement contaminé par le métal à cause de l'acide mis en liberté.

Dans toute opération où l'on fait usage d'une substance alcaline ou neutre, les capsules et les creusets en nickel sont des objets utiles pour le laboratoire.

Que l'addition d'un métal paramagnétique à un métal diamagnétique puisse rendre ce dernier indifférent, magnéticablement, c'est facile à comprendre, et ce fait commence à recevoir une valeur que son importance comporte.

Je ne puis terminer cet article sans demander pourquoi nos manufacturiers indigènes sont sur le point d'abandonner la manufacture de ces applications du nickel à nos amis du continent ?

Dans une occasion prochaine, j'espère donner des analyses spéciales de ces vases en même temps que les analyses des cubes et des grains de nickel dont j'ai parlé.

Ustensiles de laboratoire en nickel.

Par Thomas Tarrington.

(*Chemical News*, 21 janvier 1887.)

Comme M. Blount, je n'ai pas été très heureux dans l'emploi des vases en nickel, et mes épreuves ayant été faites dans une direction autre que la sienne, il peut être utile d'en faire connaître le résultat.

Tenté par le bas prix de ces vases, je me suis procuré deux petites capsules pour les analyses de lait, et je les ai employés plusieurs fois. — Voici ce qui m'est arrivé : quoiqu'elles n'aient jamais été portées au rouge (elles ne servaient que pour le total des solides et la graisse), elles ont perdu chaque fois de leur poids, avec une perte moyenne, pour l'un des vases, de 2 mg. 8, et pour l'autre de 3 mg. 1, soit une perte totale de 0 gr. 051 et 0 gr. 056 respectivement, après avoir servi chacune dix-huit fois.

La perte d'ailleurs n'était pas uniforme, et comme elle s'était élevée à 6 et 8 milligrammes dans deux occasions où leur emploi avait été consacré au lait de beurre, j'en ai conclu qu'elle était due à l'action de l'acide lactique.

Pour m'en assurer, j'ai pesé une des capsules et fait évaporer une dissolution très étendue de l'acide sur le bain-d'eau. — Comme résultat, j'ai trouvé que la goutte d'acide concentré laissée dans la capsule était colorée en vert et que la capsule avait perdu 6 mg. 5 de son poids.

Ainsi, l'on n'a pas de sécurité dans l'emploi de ces vases pour l'analyse du lait, à moins de constater leur poids avant chaque détermination.

Creusets en nickel.

Par John Dagger.

(*Chemical News*, 28 janvier 1887.)

Ayant employé dans mon laboratoire, depuis quinze mois, des creusets en nickel, quelques notes sur les épreuves que je leur ai fait subir peuvent avoir de l'intérêt.

D'abord j'ai reconnu, qu'à moins d'avoir pris soin de tenir le métal hors du contact de la zone réductrice de la flamme, le creuset se couvre de flocons noirs, pendant le refroidissement, en échelons et en affectant sérieusement le poids du creuset.

J'ai fait ensuite les expériences suivantes :

Un couvercle bien clair, poli, a été pesé puis chauffé sur une flamme ordinaire de Bunsen, fermée en bas et mise à l'abri de tout tirage; le couvercle se trouvait ainsi exposé au sommet de la zone réductrice d'une petite flamme. Après avoir été chauffé pendant une heure, on l'abandonna au refroidissement. A l'examen, le creuset était noirci et corrodé en forme d'un petit cercle au point où la flamme se heurtait contre le métal.

Par les pesées :

		gr.
1°	Poids du creuset avant l'ignition	8,9310
	— après l'ignition	8,9385
	Gain	0,0075

Le brûleur fut ensuite tourné à la flamme pleine, de manière que la surface entière du creuset était exposée à la flamme réductrice; au bout d'une heure, un amas de dépôt, comparativement large, avait été formé sur le couvercle.

Par les pesées :

		gr.
2°	Poids du creuset avant l'ignition	8,9385
	— après l'ignition	9,0030
	Gain	0,0645

Après nettoyage, si l'on compare avec le poids original du couvercle :

	gr.
Poids du creuset net, poli, avant l'ignition	8,9310
— après deux ignitions	8,9250
Perte du couvercle primitif	0,0060

Le dépôt noir a été ensuite transversé dans un creuset en porcelaine pesé, puis chauffé au rouge avec accès de l'air jusqu'à ce que le poids devînt constant :

	gr.
Poids du résidu	0,0525
— après ignition	0,0090
Perte	0,0435

Le résidu calciné était d'une couleur grise brunâtre et contenait du nickel; la perte, suivant toute apparence, était du carbone.

Un second couvercle fut ensuite pesé et chauffé sur la zone oxydante d'un Fletcher Argand Bunsen de manière à chauffer au rouge la surface. Au bout d'une heure la surface inférieure du couvercle était légèrement noircie, la surface supérieure était couverte d'une pellicule brunâtre.

Par les pesées :

		gr.
1°	Poids avant l'ignition	7,9570
	— après l'ignition	7,9610
	Gain	0,0040

Après avoir rechauffé pendant une autre heure, les pesées donnent :

		gr.
2°	Poids avant l'ignition	7,9610
	— après l'ignition	7,9630
	Gain	0,0020

En abaissant ce couvercle dans la zone réductrice il fut bientôt couvert du dépôt noir.

Il résulte de ces expériences que les creusets en nickel peuvent être employés en les exposant seulement dans la zone oxydante.

Dans le cours d'une analyse, une quantité d'un mélange des oxydes de Sn et Sb a été fondue avec de la soude caustique, dans un creuset pesé, sur une flamme Fletcher Argand pendant vingt minutes.

	gr.
Avant fusion	18,6165
Après fusion	18,6145
Perte	0,0020

La fusion avec le nitre a corrodé le métal et rendu sa surface raboteuse et grise. Le nitre présentait des traces de nickel.

Je trouve que pour les fusions avec les alcalis à une température rouge modérée et pour les évaporations des solutions alcalines, les creusets sont très satisfaisants. A une température plus haute, de petites quantités de nickel passent dans la matière fondue.

Un creuset en nickel, employé avec les précautions voulues, peut servir à plus de soixante fusions; après quoi, il commence à présenter des fissures.

Les triangles de fil en nickel m'ont paru dénués de toutes bonnes qualités; après avoir été chauffés plusieurs fois ils deviennent fragiles et se brisent soudainement.

Recherche de l'impureté du nickel métallique et des autres métaux au moyen de l'aimant.

Par Th. Bruce-Warren.

(*Chemical News*, 28 janvier 1887.)

Pendant l'hiver de 1881-1882, dans le courant d'une leçon à une classe de l'institution de Silvertown sur l'électricité et le magnétisme, j'ai eu le désir de montrer aux étudiants la propriété magnétique du nickel métallique. Grâce à l'obligeance de M. Matthew Fray, Esq., à cette époque, président de l'Institution, je pus emprunter à la compagnie du caoutchouc de la gutta-percha et du télégraphe — de Silvertown — un échantillon de nickel en cubes, composé réellement de deux échantillons reçus d'Allemagne depuis quelque temps. La différence de prix des deux échantillons était si faible qu'on les avait versés ensemble dans un tiroir parce qu'on avait cru au moment même qu'il ne pouvait y avoir beaucoup de différence entre eux sous le rapport de leur pureté, etc.

Une poignée de ces cubes fut placée sur la table et en leur présentant un aimant ordinaire composé de lames en fer à cheval, je fus extrêmement surpris de trouver que pendant que quelques-uns de ces cubes étaient fortement attirés par l'aimant, les autres n'étaient nullement affectés, ou si légèrement qu'ils ne pouvaient être soutenus par l'aimant contre leur propre poids. Quelques-uns de ces cubes étaient légèrement attirés lorsqu'on les plaçait très près de l'aimant; mais ils ne pouvaient être enlevés.

Je crus le sujet assez intéressant pour confier l'examen chimique de ces échantillons à un des étudiants du laboratoire de l'Institution.

J'examinai, d'ailleurs, la totalité du nickel contenu dans le tiroir, en faisant usage de l'aimant et en deux ou trois minutes je pus reproduire les deux échantillons avec leur lotissement primitif de 2 kilogrammes chacun.

L'aimant faisait aisément sortir la meilleure qualité à raison de vingt ou trente cubes à la fois jusqu'à ce que le reste ne pût être attiré par lui. Pour être tout à fait sûr du résultat, les cubes « choisis magnétiquement » ont été de nouveau soumis à l'aimant et et il se trouva que quelques cubes non magnétiques avaient été entraînés avec les autres par enchevêtrement au moyen de ce second triage, la séparation fut parfaite.

Il n'y avait entre les deux espèces de cubes aucune différence très marquée, pouvant conduire à soupçonner quoi que ce soit digne de remarque. Un examen plus approfondi fit voir que les cubes non magnétiques étaient un tant soit peu plus blancs et présentaient l'absence de structure striée qui est très nette quoique inégalement dans les cubes magnétiques.

Cette méthode d'examen a été étendue à des échantillons de nikel en grains anglais, en même temps qu'à des portions d'anodes de fabrication anglaise, américaine ou allemande.

Il suffit de faire observer ici que le nickel en gains a été fortement attiré et que les anodes quoique soulevés par l'aimant n'étaient pas aussi puissamment attirés que les grains ou cubes magnétiques.

Le fait que le nickel est devenu un article de commerce important, et l'analyse chimique ayant établi que le métal est en réalité susceptible d'une adultération considérable, laquelle peut être si aisément reconnue par l'emploi de l'aimant, me conduisirent à penser que le sujet méritait une étude plus approfondie.

On fit une étude spéciale de ces cubes pour le plomb, le bismuth, l'antimoine, le cobalt et le soufre : tous ces corps sont certainement absents; cependant on a trouvé des traces de quelques-uns d'entre eux dans les anodes.

Voici le pourcentage de la composition des cubes dont il s'agit :

	Magnétiques.	Non magnétiques.
Cuivre	0.083	33.769
Carbone	0.071	0.365
Silice	0.409	0.160
Fer	2.457	0.841
Arsenic	0.117	0.865
Étain	0.749	0.461
Nickel	96.670	63.690
	100.556	100.151

L'oxyde de nickel obtenu de l'échantillon non magnétique a été réduit en le chauffant dans un courant d'hydrogène. Ce métal réduit était alors encore plus magnétique que l'autre échantillon.

Il en fut mis une partie dans un tube d'essai qu'on établit entre les pôles d'un puissant aimant en fer à cheval. Cette partie se mit promptement dans la position axiale, laquelle se maintint sans trouble en faisant tourner le tube avec précaution.

On fit des alliages de ce métal avec de petites quantités d'étain, d'arsenic et d'antimoine séparément, ce qui eut un effet prononcé sur la propriété magnétique.

Le cobalt dans son état de pureté se comporte comme le nickel et lorsqu'il est allié avec des métaux paramagnétiques, il est affecté de la même manière.

Plus récemment, j'ai étendu l'examen aux creusets et capsules en nickel en même temps qu'aux triangles de fil, avant et après chauffage ; tous se sont montrés magnétiques aussi bien après qu'avant le chauffage.

J'ai fréquemment observé que la perte pour l'un de ces creusets lorsqu'il a été chauffé fortement sur un brûleur Bunsen est très légère comparativement avec l'accumulation

volumineuse du dépôt noir qui se produit. Il y a peu de jours encore, je recueillis beaucoup plus d'un gramme de cette poudre qui s'est présentée à l'analyse comme formée presque entièrement de carbone graphitoïde, avec de petites quantités de nickel, de fer et de silice.

Je dois mentionner qu'un creuset en platine chauffé dans la même flamme restait parfaitement brillant, d'où résultait cette curieuse déduction que les vases en nickel sont réellement capables de décomposer le gaz d'une flamme de Bunsen. Par conséquent une précaution à prendre c'est de ne pas les employer comme supports des creusets en platine.

Ce résultat inattendu me conduisit à employer l'hydrogène comme moyen de chauffage pour ces creusets en nickel en ayant soin, bien entendu, de ne pas laisser la chaleur devenir assez intense pour les détruire.

Si l'on emploie le gaz de houille, on ne doit pas laisser la flamme toucher le creuset.

Je possède les résultats de quelques expériences faites en vue d'établir leur manière de se comporter dans un fourneau à moufle chauffé par le gaz ordinaire, pour les fusions des alcalis dans le cas d'analyse des minéraux terreux — fréquemment demandées dans la pratique.

Autant que mes expériences le montrent, les creusets gagnent du poids, par suite de l'oxydation produite par le chauffage dans le moufle, mais avec cette différence que l'oxyde formé est fortement adhérent au creuset et n'est pas détaché par les doigts — quand le chauffage est produit dans la flamme d'hydrogène. L'oxydation n'a pas lieu pendant le chauffage, mais il est nécessaire de prendre la précaution de laisser le refroidissement s'accomplir dans un courant de ce gaz pour éviter l'oxydation.

Je crois qu'il y a une différence dans la composition des toiles en nickel et des supports en fil et celle des creusets et des capsules. La malléabilité, autant que mes expériences le font voir, est due à l'addition du fer et du manganèse.

La composition de l'alliage malléable dont on fait les creusets et les capsules sera donnée dans mon prochain mémoire sur ce sujet.

Enfin je puis établir que le manganèse commercial et quelques autres métaux généralement classés comme magnétiques, dont on le trouve accompagné sont notoirement privés de l'attraction magnétique. Ceci mérite attention parce que dans la construction des aimants, on ajoute au fer d'autres métaux pour accroître sa puissance coercitive lorsqu'il est trempé, et il n'est d'aucune manière improbable que la polarité du fer doux puisse être modifiée, quant au magnétisme qu'il conserve par l'addition d'autres métaux de la même famille ou de nature différente.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Novembre 1886.

I. — Produits chimiques.

— 176945. — 22 juin 1886, Dormon, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les bouchons, pour bouteilles ou flacons destinés à être capsulés.

— 176966. — 23 juin 1886, Millochau et Chailly, rue Claude-Bernard, 88, Paris. — Décoloration des extraits tanniques de toutes sortes, bois ou écorces.

— 176983. — 24 juin 1886, Nocq, élisant domicile chez le sieur Maillard, rue Dulong, 41, Paris. — Appareil concentrateur d'acide sulfurique, à soixante degrés.

— 177047. — 26 juin 1886, Fewson, représenté par Casolonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des gaz des égouts et autres gaz nuisibles du même genre.

— 177128. — 1er juillet 1886, Société G. Boone et J. Nory, représentée par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Appareil de décantation pour la clarification et l'épuration des liquides et des eaux industrielles.

— 177135. — 1er juillet 1886, Lortzing, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé d'utilisation des matières contenues dans les eaux ayant servi au traitement de la laine brute ou venant d'usines où sont traitées d'autres matières organiques.

177142. — 2 juillet 1886, Sorel, boulevard Voltaire, 39, Paris. — Perfectionnements aux bouchages métalliques des flacons.

— 177186. — 3 juillet 1886, Honigmann, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Préparation d'une nouvelle soude caustique dite : *soude mélis.*

— 177354. — 12 juillet 1886, Rodger, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. Perfectionnements apportés aux vases servant à opérer le dépôt des matières solides contenues dans les liquides.

— 177377. — 13 juillet 1886, de Liebhaber, élisant domicile chez les sieurs Mathieu et Peigné, rue Campagne-Première, 23, Paris. — Nouveaux produits caustiques (*Brevet anglais*).

— 177418. — 15 juillet 1886, Aubertin, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de production industrielle du nitrate d'ammoniaque.

— 177419. — 15 juillet 1886, le même procédé de production industrielle de la baryte ou de la strontiane et de divers sels de ses bases.

— 177468. — 17 juillet 1886, Société anonyme pour l'étude et la création de soudières, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les appareils destinés à la fabrication de la soude par l'ammoniaque.

— 177478. — 19 juillet 1886, Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Ce, représentée par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Récupération du bichlorure d'étain perdu dans les opérations de teinture.

— 177482. — 19 juillet 1886, Parnell et Simpson, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris.— Perfectionnements dans la production du gaz acide carbonique pur.

— 177524. — 20 juillet 1886, Compagnie française de celluloïd, représentée par Mathieu, boulevard Voltaire, 71, Paris. — Nouveau procédé de coloration du celluloïd.

— 177531. — 21 juillet 1886, Jackson, représenté par Sauttes et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'asbeste durci.

III. — Poudres et matières explosibles.

— 177309. — 9 juillet 1886, Proth, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements relatifs à la préparation d'explosifs au moyen du goudron de houille ou de ses dérivés.

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 177315. — 9 juillet 1886, Yamamoto, Iwashita et Hayashi, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Eau composée pour la toilette, dite: *Eau de Camélia du Japon.*

— 177437. — 16 juillet 1886, Vandersnicht, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des savons à base de potasse pour blanchiment, teinture et apprêt des fils et tissus.

— 177517. — 20 juillet 1886, Allbright, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les procédés de dégraissage des huiles et autres corps gras.

V. — Essences, résines, cires, caoutchouc.

— 177039. — 26 juin 1886, Bédet et Kirbihler, représentés par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Appareil à distiller toutes matières grasses.

— 177280. — 10 juillet 1886, Mercier à Nantua (Ain). — Machine, dite : batteur à cérat, destinée à mélanger intimement et rapidement les matières destinées à ce produit.

— 177306. — 9 juillet 1886, Mott fils, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint Denis, 1, Paris. — Perfectionnements dans les compositions lubrifiantes.

— 177421. — 13 juillet 1886, Vappereau, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de fermeture pour bidons à essences, huiles minérales ou végétales et autres liquides.

— 177453. — 17 juillet 1886, Budiner (les sieurs), représentés par le comte de Budna-Littitz, rue Boissy-d'Anglas, 35, Paris. — Lubrification du mastic de manganèse.

VI. — Sucres.

— 177496. — 19 juillet 1886, Dobigny, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système perfectionné de turbine continue à sucre.

VII. — Boissons.

— 176993. — 24 juin 1886, Société J.-L. Martigny et Cᵉ, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Appareil à cannelle spéciale pour le soutirage des liquides et leur mise en bouteilles.

— 177028. — 26 juin 1886, Cavenel, représenté par Sette et Strebet, rue Mazagran, 5, Paris. — Nouvelle liqueur, dite : *la Nesloise*.

— 177185. — 3 juillet 1886, Tonkins et Cracknall, représentés par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans les tours pour le séchage du malt, des grains ou autres matières.

— 177314. — 8 juillet 1886, Lambroschini, représenté par Delpey, rue des Templiers, 25, à Marseille. — Divers perfectionnements au bouchage des bouteilles.

— 177317. — 12 juillet 1886, Passier, cours Pierre-Puget, 17, à Marseille. — Entonnoir glacier conservant et bonifiant la bière.

— 177339. — 10 juillet 1886, Société anonyme, dite : Compagnie générale des eaux gazeuses, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Capsule pour le bouchage des bouteilles d'eaux gazeuses et appareil servant à l'appliquer.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

— 176960. — 23 juin 1886, Maumené, avenue de Villiers, 91, Paris. — Nouvel ébullioscope ou instrument destiné à mesurer la force alcoolique des vins ou de tous les liquides hydroalcooliques par le degré de température auquel se produit leur ébullition.

— 177000. — 24 juin 1886, Société Patte frères et le sieur Serrant, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication d'une nouvelle levure, dite : *levure normale vineuse*.

— 177024. — 8 juin 1886, Pesce, à Baba-Hassen (Alger). — Nouvelle brique pour cuves cylindriques à vin.

— 177066. — 24 juin 1886, Ebrard, représenté par le sieur Folie-Desjardins, allée Saint-Etienne, 41, à Toulouse. — Système de bouchage anéroïde *Ebrard*.

— 177213. — 6 juillet 1886, Société P. Vessière et Cᵉ, rue de la Palude, 26, Marseille. — Application aux bouteilles d'un bouchon de garantie.

— 177270. — 7 juillet 1886, Hamelet et Fontaine, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveaux instruments de précision pour la détermination de la valeur alcoolique des liquides.

— 177425. — 17 juillet 1886, Buron, à Lussault (Indre-et-Loire). — Système permettant de défoncer et de renforcer un tonneau sans le secours d'un tonnelier.

— 177441. — 17 juillet 1886, Maunier, grand-chemin d'Aix, 37, à Marseille. — Nouveau système de rétrécisseur servant à restreindre les métaux pour capsules de bouteilles.

— 177503. — 20 juillet 1886, Tricout, élisant domicile chez le sieur Berguerand, rue des Archives, 16, Paris. — Combinaison d'une nouvelle machine à doser les vins mousseux.

— 177533. — 21 juillet 1886, Nœloz, rue des Francs-Bourgeois, 22, Paris. — Machine à boucher, à mouvement ascendant.

— 177564. — 23 juillet 1886, Musitzky, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareil pour la fabrication du cognac et des vins mousseux en général.

IX. — Substances organiques alimentaires et autres et leur conservation.

— 176969. — 23 juillet 1886, Spont, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. Nouveau produit alimentaire et ses moyens de fabrication.

— 177081. — 29 juin 1886, Société Rozès frères et le sieur Dosmond, représentée par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Procédé pour la conservation des viandes et en général de toutes matières animales et végétales.

— 177094. — 29 juin 1886, Maiche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé perfectionné de conservation des produits alimentaires et autres.

— 177313. — 9 juillet 1886, Spinner, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'appareil torréfacteur à Balance.

— 177522. — 20 juillet 1886, Nyer, Morel et Argès, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé perfectionné pour la conservation des viandes de toute nature.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Leçons théoriques sur la chirurgie orthopédique du docteur Lewis A. Sayre, professeur de chirurgie orthopédique à l'hôpital Bellevue, à New-York, traduites de l'anglais, d'après la 2e édition, par le docteur Henri Thorens, ancien interne des hôpitaux de Paris, secrétaire général de la Société de médecine de Paris, avec une préface sur le mérite de l'ouvrage et la valeur de sa reproduction par le docteur Polaillon. — 1 volume grand in-8° de 496 pages, enrichi de 274 figures intercalées dans le texte. — Prix : 10 francs. — En vente chez G. Steinheil, éditeur, 2, rue Casimir-Delavigne.

Après une savante analyse du beau traité du docteur L.-A. Sayre, M. Polaillon termine ainsi, et nous voulons reproduire sa conclusion émue :

« Je ne poursuivrai pas plus loin l'analyse des *Leçons cliniques sur la chirurgie orthopédique*, traduites par Thorens. Écrites avec une entière bonne foi, elles reflètent le talent d'observation et l'habileté opératoire du savant professeur de l'hôpital de Bellevue. Tout chirurgien les lira avec intérêt et profit.

« Qu'il me soit permis de rappeler que cette traduction est le dernier travail de notre regretté Thorens. Il l'avait commencée pendant les jours heureux où tout lui souriait et lui promettait un brillant avenir; il l'avait poursuivie pendant les heures attristées d'une

maladie imprévue, hélas ! incurable, et il n'en avait pas encore achevé les dernières pages lorsque la mort est venue le surprendre. Grâce à la pieuse sollicitude de sa famille, elle est publiée aujourd'hui, et elle perpétuera parmi nous le nom et le souvenir de Thorens. »

Le rôle de l'eau dans la nutrition, par le docteur E. Callamand, de la Faculté de médecine de Paris. — Brochure in-8° de 103 pages. – Chez Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon.

Cette dissertation sur le rôle de l'eau dans la nutrition est fort intéressante et sa lecture sera utile au praticien et au simple profane. Voici ses conclusions :

« Nos conclusions seront brèves :

« L'eau est le milieu des actes nutritifs; elle n'accroît ni ne ralentit les échanges; elle n'en modifie pas l'équilibre.

« L'eau ne fait ni engraisser, ni maigrir.

« Dans l'institution d'un régime comme l'obésité ou la maigreur, toute prescription à l'égard de l'eau et des boissons aqueuses est inutile. »

L'année scientifique et industrielle, par Louis Figuier (trentième année). — 1 volume in-16 broché. — Prix : 3 fr. 50. — En vente chez Hachette et Cᵉ, boulevard Saint-Germain, 79.

Ce volume de 600 pages, orné d'un frontispice gravé représentant la statue de M. Chevreul telle qu'elle fut découverte pour la première fois lors de son centenaire, est un des plus intéressants de sa collection; il contient en effet :

En *astronomie*, les nouvelles petites planètes, les comètes et les éclipses signalées en 1886; — en *météorologie*, les inondations dans le midi de la France, les cyclones de Madrid et ceux du Nouveau-Monde; — en *physique*, la téléphonie à grande distance et le nouveau service téléphonique entre Paris et Bruxelles, les nouvelles expériences de M. Marcel Deprez, au chemin de fer du Nord, pour le transport de la force par le courant électrique; — en *mécanique*, les fusils à répétition, les obus à la mélinite, le bateau électrique, le *Volla* et la photographie en ballon ; — en *histoire naturelle*, les tremblements de terre et les éruptions volcaniques dans les deux mondes, la géologie et la métallurgie du Tonkin ; — dans l'*art des constructions*, le chemin de fer métropolitain de Paris, le projet d'un pont sur la Manche, Paris port de mer, le canal de Cronstadt, la tour de 300 mètres de M. Eiffel ; — en *médecine*, les nouveaux procédés de la méthode anti-rabique de M. Pasteur, l'hypnotisme, où l'auteur ne voit que la restauration pure et simple du magnétisme animal, les jeûneurs italiens, Succi et Merlatti ; — en *agriculture*, les nouveaux traitements du phylloxera et du *mildew*, les nouveaux fruits et légumes comestibles ; — le tableau de toutes les Expositions, Congrès scientifiques et Séances publiques des Académies en 1886 ; — le centenaire de M. Chevreul, ceux d'Arago, de Parmentier et de Schéèle ; — enfin des notices nécrologiques sur 58 savants décédés en 1886, en France et à l'étranger.

Principes généraux d'analyse chimique qualitative à l'usage des aspirants à la licence des sciences physiques, des chimistes, étudiants en pharmacie, etc., par M. Eugène Cadoret, ingénieur chimiste, etc. — Brochure in-8° de 60 pages.

Cette brochure, écrite pour les étudiants, contient un exposé exact et succinct de la méthode élémentaire d'analyse par le chalumeau et celle par les dissolvants. Elle est résumée de manière à suffire complètement et à éviter des pertes de temps. Elle rendra des services et peut être recommandée sans crainte. — En vente chez J. Michelet.

La machine dynamo-électrique. — Exposé théorique, calculs, applications pratiques, par le docteur O. Frolich, ouvrage traduit de l'allemand par E. Boistel. — 1 volume grand in-8° de 264 pages, avec 64 figures dans le texte. — Prix : 10 francs. — En vente à la librairie polytechnique Baudry et Cᵉ, éditeurs, Paris, 15, rue des Saints-Pères. — Excellent livre dû à un praticien éminent.

Le mouvement scientifique et industriel en 1886, causeries scientifiques du journal *la Gironde*, par M. Henri Vivarès (2e année). — 1 volume in-16 de 204 pages. — Prix : 3 francs. — En vente chez J. Michelet, 25, quai des Grands-Augnstins.

Ces causeries, très appréciées des lecteurs de l'excellent journal de Bordeaux, seront aussi lues avec intérêt par les lecteurs parisiens qui reconnaîtront combien sont utiles ces résumés mis à la portée des curieux et des amis du progrès. Ce petit volume, très agréable à lire, se termine par une notice sur le fluor de M. Moissan. Heureux Moissan! Mais qu'il nous le montre donc, son fluor, car, jusqu'à présent, il reste toujours caché, ce sournois, et ne se manifeste que par ses propriétés destructives et sa méchanceté.

De France en Allemagne, par Victor Cambon. — Chez G. Masson, libraire, 120, boulevard Saint-Germain. — Prix : 3 fr. 50.

Voici un petit livre vrai et dont l'utilité ne sera pas contestée, si on veut le lire et en faire son profit. Reproduisons-en seulement quelques passages :

« Les Allemands des classes élevées et moyennes connaissent tous notre langue; chez nous, la leur est à peu près inconnue. Sur mille Français, il n'en est pas deux qui aient assez de notions d'allemand pour pouvoir les utiliser. Savants, ingénieurs, médecins ou hommes politiques, nous en sommes réduits à ne connaître les travaux d'outre-Rhin que par les rares traductions qu'on veut bien nous en donner. Lorsque, dans l'avenir, on écrira l'histoire comparée des divers peuples modernes, on reconnaîtra sans doute que l'Allemagne est celui de tous qui aura mis au jour la plus grande somme de travaux, pendant le dernier quart du XIXe siècle; qu'elle en aura même, durant cette période, produit à elle seule autant que tous les autres réunis. On pourra écrire aussi que la nation française sera restée au milieu des nations européennes parmi les moins au courant des progrès accomplis par sa voisine. »

Ajoutons à ce que dit l'auteur que l'on commence à comprendre, en France, la nécessité d'être renseigné, et que, pour la chimie en particulier, le succès du *Moniteur scientifique* est dû surtout à nos traductions et analyses des travaux étrangers.

L'auteur de *De France en Allemagne* mène ensuite ses lecteurs dans les principaux centres scientifiques, artistiques et manufacturiers de l'Allemagne, et, quoique à regret, en décrit la supériorité sur ceux de France.

« La somme d'efforts que les Allemands ont développés, depuis ces dernières années, dans toutes les directions que peut suivre l'esprit humain dépasse toute imagination. Les caractères de cette formidable poussée vers le progrès sont une irréprochable méthode, une persévérance invincible, un souci constant de l'avenir et la tension de toutes les intelligences et de toutes les volontés vers ce seul but, l'hégémonie universelle de la race germanique. Art militaire, sciences, agronomie, industrie, commerce, tout est mené de front par ce peuple d'infatigables chercheurs. »

Dans le chapitre où l'auteur décrit Berlin, voici encore ce que nous lisons, et nous nous arrêterons là :

« Si Berlin n'est point, quoiqu'il s'en vante, la capitale des bonnes mœurs et moins encore le sanctuaire des beaux-arts, il est, sans conteste, à l'heure actuelle, le foyer de science le plus éclatant du monde civilisé. Il n'est pas besoin, hélas! de longues explorations dans l'université, les gymnases, les académies, les musées techniques, pour voir à quelle hauteur au-dessus de notre pauvre France l'Allemagne de nos jours a élevé le niveau des études scientifiques. »

« Un volume ne suffirait point à la description de ces palais qui renferment les écoles, les laboratoires, les amphithéâtres, les bibliothèques, les collections de la capitale prussienne, où les plus savants du monde discourent librement *de omni rescibili* », etc.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I[er]. — I[re] PARTIE

Livraison 545 | MAI | Année 1887

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE

DES

PRODUITS DE LA SACCHARIFICATION DE L'AMIDON

Par M. le Docteur J. EFFRONT

I.

Les données que nous possédons à l'heure actuelle sur la composition et la structure des grains d'amidon, et sur les produits de leur transformation, la science ne les acquit qu'après de longs et pénibles travaux exécutés par des centaines de chimistes parmi lesquels se trouvent d'illustres maîtres comme Dumas, Biot, Dubrunfaut, Payen et d'autres.

Étant donné les propriétés de l'amidon et les grandes difficultés qu'offre même à présent l'analyse des corps amylacés, on ne saurait s'étonner de cette marche lente et laborieuse de nos connaissances de la matière.

En étudiant l'histoire des corps sucrés, en suivant le développement de cette partie si importante de la chimie organique, on voit se détacher ce fait dominant et éminemment riche en conséquences : que tous les travaux consciencieux, même ceux qui conduisirent à de plus profondes erreurs, rendirent de très grands services à la science, en ce que, mis en discussion, ils constituèrent le point de départ de nouvelles recherches et de nouvelles découvertes. Nous croyons même qu'à ce sujet, les travaux sur l'amidon offrent le plus frappant exemple qu'on puisse trouver dans l'histoire de l'étude des corps chimiques.

Le programme de notre travail ne nous permet pas d'entrer dans le détail de l'historique de l'amidon. Mais dans l'aperçu rapide que nous nous proposons de donner des principaux travaux, avant de parler de nos expériences personnelles qui se rattachent à cette question, nous tâcherons de mettre ces traits en relief.

L'amidon fut envisagé pendant longtemps comme le principe immédiat de certaines plantes.

Raspail (1), qui démontra le premier que l'amidon est composé de deux substances, l'une soluble, l'autre insoluble, prend la première pour de la gomme arabique. Mais en étudiant l'action de l'iode sur différentes parties de l'amidon, il arriva à la conclusion, qu'à côté de ces deux substances, l'amidon en contient une troisième, volatile, qu'il perd par l'ébullition. Ceci ressortirait de ce fait qu'après avoir été bouilli et desséché, l'amidon ne donne plus la coloration caractéristique avec l'iode.

Caventon (2) combat sur tous les points l'opinion de Raspail. Il met en évidence que l'amidon est un corps homogène et que bouilli avec de l'eau, il se transforme en deux corps nouveaux.

Chevreul (3), tout en admettant avec Raspail que les grains d'amidon sont composés d'une enveloppe et d'une substance intérieure, révoque en doute la présence de la gomme arabique et donne à la substance soluble le nom d'amidon, et à la substance insoluble celui d'amidéine.

Biot qui, en 1815, inaugura un nouveau champ d'études par ces recherches sur les propriétés optiques des corps, démontra, dans un important travail exécuté en commun avec Persoz (4), que la gomme arabique et la portion soluble de l'amidon ne sont guère identiques, étant donné qu'elles possèdent un pouvoir rotatoire tout différent. Il appela la dernière dextrine à cause de la grande déviation à droite qu'elle manifestait dans le polarimètre.

Payen et Persoz (5) démontrèrent, dans un travail remarquable sur la composition de l'amidon, que celui-ci se compose d'une substance principale et de tegmen, ce dernier constituant de 0,001 à 0,004 pour 100 par poids de l'amidon. Ils constatèrent que le corps désigné par le nom de dextrine se trouve parmi les produits de la transformation de l'amidon. Suivant ces auteurs, les différentes sortes d'amidon ne se distingueraient que par la quantité et la qualité du tegmen. Quant à la « substance soluble » de l'amidon, ils firent ressortir qu'elle n'était ni la gomme arabique, comme l'affirmait Raspail, ni la dextrine, comme l'affirmait Biot, attendu que celles-ci sont solubles dans l'eau froide, tandis que la « substance soluble » ne l'est que dans l'eau chaude. Une autre preuve en faveur de cette manière de voir fut tirée de ce fait que la gomme arabique fournit par l'oxydation de l'acide mucique $C^4H^4(OH)^4(CO^2H)$, tandis que l'amidon et la dextrine n'en fournissent pas.

La composition élémentaire et la structure de l'amidon furent aussi étudiées par Brünner (6), Fritsche (7) et Payen (8). Le dernier prépara la combinaison de l'amidon avec le plomb et démontra l'identité, au point de vue de la composition, de la dextrine avec l'amidon.

Blondeau de Carolles (9) et Kalinowski (10) étudièrent les sels de l'acide résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'amidon. Le premier arriva à la conclusion que la dextrine n'est pas identique avec l'amidon, comme l'affirmait Payen, mais qu'elle est un produit de déshydratation. Le second émit l'avis que tous les éléments de l'amidon n'entrent pas sans modification dans les sels amido-sulfuriques.

---

(1) *Ann. des sciences naturelles*, 1825. Décembre.
(2) *Annales de chimie et de pharmacie*, 1826, t. 31.
(3) *Poggendorf's Annalen*, 1829, t. 34, p. 319.
(4) *Nouv. Ann. du Muséum*, 1833.
(5) *Annales de chimie et de physique*, 1835, t. 56, p. 337.
(6) *Poggendorf's Annalen*, t. 34, p. 319.
(7) *Poggendorff's Annalen*, t. 32, p. 129.
(8) *Annales de chimie et de physique*, 1837, p. 225. — *Journal für praktische Chemie*, 1837, 17.
(9) *Revue scientifique* de Quesneville, octobre 1843.
(10) *Journal für praktische Chemie*, 1845, p. 35.

C'est après ces travaux que vient l'œuvre de Nœgeli (1), qui fournit des données très précieuses sur la morphologie de l'amidon.

Les questions qui se rattachent à la formation des produits sucrés par l'amidon, furent soulevées à l'époque où Vauquelin (2) constata pour la première fois que l'amidon chauffé à une certaine température se transforme en un corps gommeux soluble dans l'eau froide. Mais c'est à Kirchhoff (3) que revient l'honneur de la découverte du glucose. Ce savant obtint le premier, en 1811, un sucre en chauffant l'amidon avec l'acide sulfurique.

Une année après, Vogel (4) démontra que l'action de l'acide sur l'amidon ne se manifeste pas seulement par la production de sucre, mais qu'il se forme encore, à côté de ce dernier, un corps gommeux rappelant la gomme arabique.

Trommer (5) trouva, à la même époque, que les produits de la transformation de l'amidon possèdent la propriété de réduire les sels cuivriques en solution alcaline, réaction qui fut appelée à rendre d'importants services à la chimie des sucres.

Dans un rapport lu en 1818 à la Société royale, Th. de Saussure (6) fit connaître qu'un empois abandonné à la décomposition spontanée, soit à l'abri, soit au contact de l'air, forme les subtances suivantes :

1° Un sucre ressemblant à celui obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon ;
2° Une dextrine analogue à celle obtenue par la torréfaction de l'amidon;
3° Une substance intermédiaire entre l'amidon et la dextrine.

Depuis l'époque où Dubrunfaut découvrit les conditions de la saccharification de l'amidon par le malt (1823), un grand nombre d'expériences furent effectuées dans la même voie par différents chimistes parmi lesquels nous citerons Payen, Persoz, Jacquelin, Guerrin, Bleget, Otto.

Payen et Persoz arrivèrent à isoler la substance active du malt.

D'après eux, cette substance chauffée à la température de 65 à 75° avec la fécule d'amidon, possède la remarquable propriété de séparer le tegmen de la substance intérieure de l'amidon. Celle-ci se transforme en dextrine soluble dans l'eau froide, tandis que le tegmen insoluble surnage ou se précipite suivant le mouvement du liquide.

Le fait que les deux sucres obtenus par la saccharification de l'amidon par le malt et par l'acide sulfurique, ne sont pas identiques, ne se fait jour que peu à peu.

Payen et Persoz (7) qui entreprirent, en 1835, une recherche approfondie sur la diastase, arrivèrent à la conclusion que le sucre obtenu par l'action de la diastase n'est pas cristallisable, et que c'est cette propriété qui le distingue des sucres obtenus par l'action de l'acide sur l'amidon.

Guerin-Varry étudia le mode de fermentation des deux sucres et n'arriva pas à des conclusions nettes. En 1835, il analysa les deux sucres et leur trouva la même composition chimique (8).

En examinant les produits sucrés obtenus par Jacquelin à l'aide de la saccharification de l'amidon par le malt, Biot (9) constata que le sucre de malt a un pouvoir rotatoire beaucoup plus grand que le sucre provenant de la saccharification de l'amidon par l'acide. Il trouva que le pouvoir rotatoire du premier est le double du pouvoir rotatoire

---

(1) *Stärkekörner*, Zurich, 1858.
(2) *Bulletin de Pharmacie*, 1811, t. 3, p. 54.
(3) *Schweig. Journal*, t. 4, p. 108.
(4) *Ibid.*, t. 4, p. 8.
(5) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 39, p. 360.
(6) *Annales de chimie et de physique*, t. 11, p. 379.
(7) *Annales de chimie et de physique*, t. 56, p. 337.
(8) *L'Institut*, 1835, n° 105.
(9) *Comptes rendus*, 1842, p. 619.

du dernier et protesta à plusieurs reprises contre l'application du nom de glucose à ces deux sortes de sucre.

En 1846, Dubrunfaut (1) isola le sucre des produits résultant de la transformation de l'amidon par le malt, d'après la méthode Guérin. Il trouva que le pouvoir rotatoire de ce sucre qu'il nomma maltose est trois fois aussi grand que celui du glucose. Bien que l'existence du sucre de malt fût connue bien avant les travaux de Dubrunfaut, ce fut ce savant qui en définit le premier les propriétés avec plus ou moins d'exactitude. Il indiqua son pouvoir rotatoire, sa solubilité dans l'alcool et l'eau et, chose très importante, sa susceptibilité d'être transformé en glucose par l'action de l'acide.

En étudiant les travaux de cette époque concernant les deux espèces de sucre fournies par l'amidon dans différentes conditions de la saccharification, on trouve qu'ils offrent ceci de particulier que les auteurs n'insistent pas avec beaucoup de fermeté sur les faits découverts par eux et ne leur attachent pas toute l'importance qu'ils méritent. Ceci va même au point que, dans leurs travaux ultérieurs, les auteurs eux-mêmes semblent quelquefois ne pas se souvenir des résultats éminemment importants obtenus par eux dans les travaux antérieurs. C'est ainsi qu'on voit abandonnée pendant un certain temps la conception du maltose, non pas que les conclusions auxquelles étaient arrivés Persoz, Jacquelin, Biot et Dubrunfaut fussent trouvées fausses, mais elles furent tout simplement oubliées. Dans tous les travaux qui sont compris dans la période de temps entre 1850 et 1872 — époque où parut le mémoire d'O'Sullivan dont nous parlerons plus tard — les produits sucrés obtenus par l'action de l'acide et ceux obtenus par l'action du malt sur l'amidon, étaient envisagés comme des corps identiques. Ce pas en arrière eut des conséquences d'autant plus fâcheuses que c'était par analyse directe des produits de transformation qu'on cherchait à résoudre toutes les questions ayant trait à l'amidon, et qu'on effectuait ces analyses en prenant pour certain que les deux sucres ont le même pouvoir rotatoire et réducteur.

On envisagea pendant longtemps la transformation de l'amidon en sucre comme une modification isomérique suivie d'une hydratation. On pensait que l'amidon se transforme d'abord en dextrine et que c'est cette substance qui donne le sucre en fixant l'eau.

Musculus (2) fut le premier qui révoqua en doute cette manière de voir.

En saccharifiant l'amidon par le malt à la température de 70° à 75°, il fit l'observation que la quantité de sucre augmentait rapidement jusqu'au moment où le liquide n'était plus coloré par l'iode, et que la réaction s'arrêtait nettement, quand la totalité d'amidon était transformée en dextrine. En ajoutant une nouvelle portion d'amidon dans un liquide où la saccharification ne se produisait plus, il voyait bientôt se former une nouvelle quantité de sucre; en faisant bouillir le liquide saccharifié avec l'acide et en prenant le titre cuivrique avant et après ce traitement, il pouvait se convaincre en même temps que le liquide saccharifié par le malt contenait toujours de la dextrine.

Pour étudier de plus près la marche de la réaction, Musculus arrêtait l'action du malt sur l'amidon dans différentes phases de la transformation, et déterminait l'amidon non transformé en le séparant par filtration et traitant par l'acide. Il étudia aussi la réaction de la saccharification par l'acide sulfurique étendu, et toutes ses observations le conduisirent aux conclusions suivantes :

1° La diastase n'exerce aucune action saccharifiante sur la dextrine;

2° L'acide agit sur l'amidon de la même façon que la diastase jusqu'au moment de la disparition de la coloration bleue par l'iode;

3° La dextrine est difficilement attaquable par l'acide;

4° Le maltose et la dextrine se forment simultanément et il existe un rapport constant entre ces deux produits, qui est de deux parties de dextrine pour une partie de sucre,

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 21, p. 178.
(1) *Annales de chimie et de physique* [3], 60, p. 203.

que la saccharification de l'amidon soit effectuée à l'aide du malt ou à l'aide de l'acide.

Il est évident que si nous acceptons toutes ces conclusions, l'hypothèse de la transformation de l'amidon en sucre par modification isomérique suivie d'une hydratation devient dès lors impossible.

Si, d'une part, la diastase n'agit point et l'acide n'agit que très lentement sur la dextrine et que, d'autre part, les produits de la transformation de l'amidon — la dextrine et le sucre — se trouvent toujours dans un rapport constant, force est de reconnaître que ce n'est pas la dextrine qui donne le sucre, et l'hypothèse se trouve ainsi en pleine contradiction avec l'observation directe.

Musculus, qui avait grande foi dans ses moyens analytiques, en conclut avec beaucoup de suite que la transformation de l'amidon en dextrine et sucre doit être considérée comme un dédoublement de molécule et non comme une modification isomérique.

Payen (1), sans se rappeler l'existence du maltose et sans s'apercevoir de toutes les erreurs analytiques commises par Musculus, combatit néanmoins avec uue grande habileté la manière de voir de ce dernier. Tout en constatant que par l'action de la diastase la totalité d'amidon n'est pas transformée eu sucre, il démontra que le rapport entre la quantité de celui-ci et la quantité de dextrine n'est pas aussi simple que le croyait Musculus et qu'en saccharifiant l'amidon par le malt, on obtient au contraire des produits variés contenant jusqu'à 50 et plus de sucre pour 100 parties d'amidon mis en travail. Le fait que par l'action simultanée de la diastase et de la levure, la totalité de dextrine se transforme en sucre, prouve que la diastase peut bien transformer la dextrine en sucre, mais à condition que celui-ci soit enlevé au fur et à mesure de sa formation, parce que, suivant Payen, l'accnmulation du produit formé empêche la suite de la réaction.

Chevreul (2) appuya la conception de Payen, en expliquant l'action limitée de la diastase sur la dextrine par l'action du milieu.

Dans un travail publié en 1862, Musculus (3), sans apporter de nouveaux faits, chercha à appuyer sa théorie par les considérations générales que, si la transformation de l'amidon en sucre se produit en passant préalablement par l'état de dextrine, l'acide et la diastase qui exercent une action de présence, devraient produire une désagrégation de l'amidon, une dissolution, une transformation et enfin une hydratation, — toute une série de modifications qu'il est bien difficile d'expliquer par la force catalytique seule.

Le désaccord entre Musculus et Payen inspira à Schwarzer (4) de recommencer les expériences de saccharification. Il confirma l'observation de Musculus relative à l'existence, dans les produits de la saccharification, d'un rapport constant entre la disparition de la coloration bleue par l'iode et la formation du sucre, ayant démontré que la formation de la plus grande quantité de sucre coïncidait avec ce moment. Mais il constata en même temps que la quantité de sucre formée dépend de la quantité de diastase et de la température de la saccharification. La saccharification va d'autant plus vite que la température monte vers 60°; à 65°, l'action de la diastase commence au contraire à diminuer. D'après ce chimiste, la saccharification de l'amidon à la température de 60° donne un produit final qui contient de 50 à 53 pour 100 de sucre, ce qui correspond à peu près à un dédoublement de la molécule d'amidon en un équivalent de dextrine et un équivalent de sucre. A une température au-dessus de 60°, la diastase n'agit pas de la même façon : on obtient à peu près 27 pour 100 de sucre, ce qui correspond à un équivalent de sucre pour trois équivalents de dextrine.

Tout en constatant ces faits qui ne sont pas en général défavorables à la théorie de Musculus, Schwarzer ne reconnaît pas, en se basant sur l'observation de Payen relative

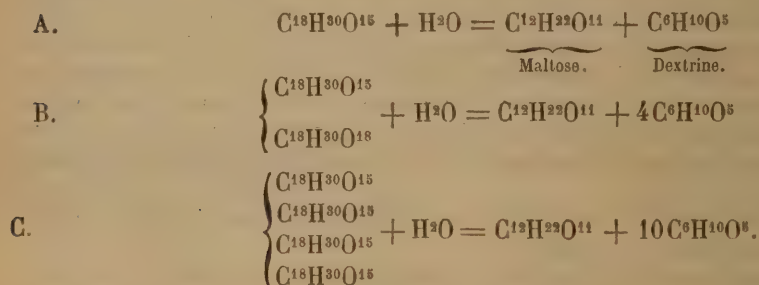
(1) *Annales de chimie et de physique*, p. 281, t. 7, p. 382.
(2) *Comptes rendus*, 1861, t. 53, p. 1217.
(3) *Ibid.*, t. 54, p. 194.
(4) *Journal für praktische Chemie*, 2. 1. 212. 1870.

à la transformation de la dextrine en sucre par la diastase, que la saccharification se produit par une décomposition de la substance amylacée et appuie la théorie de la simple hydratation.

En 1874, O'Sullivan (1) démontra, dans une recherche très approfondie sur les produits de l'amidon, que le produit de l'action de la diastase sur l'amidon n'est pas le glucose, mais la substance sucrée nommée par Dubrunfaut maltose. Il trouva que le maltose a effectivement les propriétés indiquées par ce savant. D'après O'Sullivan, le pouvoir rotatoire spécifique du maltose est de 156.6 et son pouvoir réducteur est de 65 (glucose = 100).

Avec la redécouverte du maltose, l'étude des produits de la transformation de l'amidon entre dans une nouvelle phase. Toutes les données acquises sur ces produits, sur leur pouvoir rotatoire et réducteur, etc., devaient être vérifiées avant d'être reconnues comme faits scientifiques.

En 1876, O'Sullivan étudia de nouveau l'action de la diastase sur l'amidon et arriva à la conclusion que, dans la formation de la dextrine et du sucre, la désintégration de la molécule d'amidon s'opère non pas suivant une seule, mais suivant trois équations. Ces trois modes de transformation correspondent aux différentes températures de la saccharification.



A. $$C^{18}H^{30}O^{15} + H^2O = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

B. $$\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \end{matrix}\right. + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 4\,C^6H^{10}O^5$$

C. $$\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \end{matrix}\right. + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 10\,C^6H^{10}O^5.$$

L'équation A correspond à l'action du malt à la température au-dessous de 63° ; les équations B et C, à la température comprise entre 64° et 70°. L'explication de ce fait que le mode de transformation de l'amidon varie avec la température à laquelle agit la diastase, O'Sullivan ne la cherche pas dans la complexité de la molécule d'amidon, mais dans l'influence de la température sur la diastase.

Cette opinion est partagée par Merker (2) qui trouva que 4 molécules d'amidon fournissent à la température de 60°, 3 molécules de maltose et 1 molécule de dextrine ; 4 molécules d'amidon, à 65°, fournissent un peu moins de maltose ; 2 molécules d'amidon, à une température au-dessus de 65°, fournissent 1 molécule de maltose et 1 molécule de dextrine.

Suivant Merker, il existe deux différentes diastases : l'une qui donne beaucoup de maltose et peu de dextrine, l'autre qui donne beaucoup de dextrine et peu de maltose. La température favorable au développement de l'une ne l'est pas au développement de l'autre.

Brown et Heron (3), dans une étude spéciale sur l'action saccharifiante du malt, démontrèrent par une foule d'expériences que c'est à cause de la modification de la substance active que le malt agit différemment, aux différentes températures, sur l'amidon. Si des quantités égales d'amidon sont soumises, dans deux expériences, à l'action des quantités égales de malt aux différentes températures, les résultats obtenus sont tout différents. Mais si, avant d'être ajouté à l'amidon, le malt seul, dans une

---

(1) *Moniteur scientifique*, 3e série, t. 4, p. 210, 1874.

(2) *Naturforscherversammlung in München*, 1877, et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877.

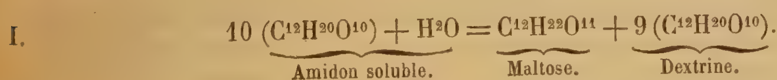
(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 199, livr. 2 et 3.

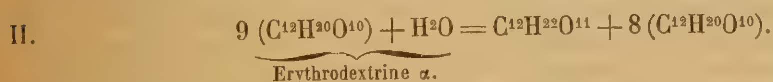
expérience, est chauffé préalablement à la même température qu'a le mélange d'amidon et de malt dans l'autre, les résultats obtenus dans les deux cas sont absolument identiques. Tout en reconnaissant qu'à la longue le malt peut transformer en maltose la totalité d'amidon employé, ces savants confirment l'observation de Musculus, que la diastase agit sur l'amidon de telle sorte que le maximum d'action coïncide avec le moment où le liquide cesse de former une coloration avec la solution d'iode. A partir de ce moment, la saccharification devient excessivement lente. En étudiant à ce point de vue l'action du malt, ils trouvèrent qu'au moment de l'arrêt de la saccharification d'un empois par le malt, les produits peuvent avoir une composition représentée par l'une des quatre proportions suivantes :

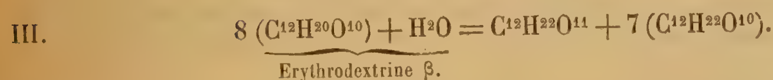
	Maltose.	Dextrine.
I.	80.9	19.1
II.	41.1	58.9
III.	30.9	69.1
IV.	20.8	72.2

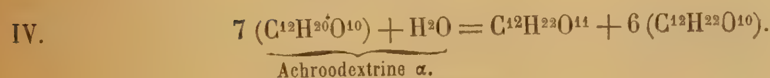
D'après Brown et Heron, les produits ayant la composition I s'obtiennent en faisant réagir la diastase sur la dextrine à toutes les températures allant jusqu'à 60°. La saccharification à la température de 66° donne des produits de la composition II : à la température au-dessus de 66°, on obtient des produits de la composition III ; enfin les produits de la composition IV peuvent être obtenus par l'action du malt chauffé à 66° et additionné de soude caustique jusqu'à très faible alcalinité. Le maximum de maltose que l'on obtient par le malt au moment de l'arrêt de la saccharification correspond à la proportion I. Mais les produits représentés par les proportions II, III, IV, peuvent aussi fournir la même quantité, si on ajoute une petite quantité d'infusion fraîche de malt aux liquides chauffés à la température de 50° à 60°.

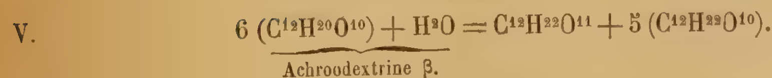
Les quatre transformations de l'amidon peuvent être facilement expliquées par des équations chimiques, en admettant l'existence d'une série de dextrines polymériques dont la plus simple contient à la molécule autant d'atomes de carbone que le maltose. Brown et Heron donnent à l'amidon soluble pour formule $10(C^{12}H^{20}O^{10})$.— Le mécanisme de la désintégration moléculaire de l'amidon pourrait être exprimé par les neuf équations suivantes :

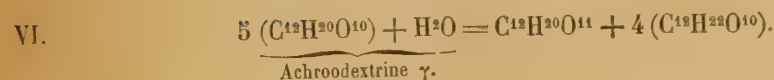

I. $$\underbrace{10\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Amidon soluble.}} + H^2O = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{9\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Dextrine.}}$$

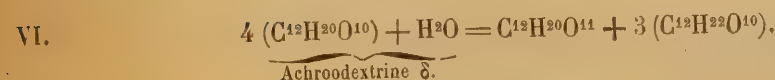

II. $$\underbrace{9\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Erythrodextrine } \alpha.} + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 8\,(C^{12}H^{20}O^{10}).$$

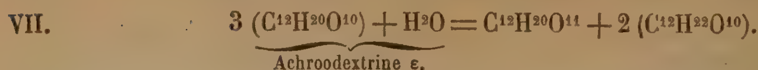

III. $$\underbrace{8\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Erythrodextrine } \beta.} + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 7\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$$


IV. $$\underbrace{7\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \alpha.} + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 6\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$$

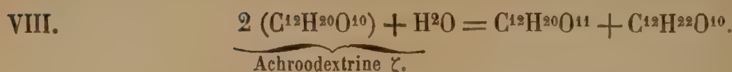

V. $$\underbrace{6\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \beta.} + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + 5\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$$


VI. $$\underbrace{5\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \gamma.} + H^2O = C^{12}H^{20}O^{11} + 4\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$$


VI. $$\underbrace{4\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \delta.} + H^2O = C^{12}H^{20}O^{11} + 3\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$$



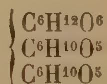
VII. $\underbrace{3\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \varepsilon} + H^2O = C^{12}H^{20}O^{11} + 2\,(C^{12}H^{22}O^{10}).$



VIII. $\underbrace{2\,(C^{12}H^{20}O^{10})}_{\text{Achroodextrine } \zeta} + H^2O = C^{12}H^{20}O^{11} + C^{12}H^{22}O^{10}.$

IX. $C^{12}H^{20}O^{10} + H^{20} = C^{12}H^{20}O^{11}.$

Presque à la même époque où Brown et Heron publiaient le travail que nous venons de citer, Herzfeld (1) découvrit un fait qui donna un nouvel essor à l'étude de la constitution moléculaire et du mode de dédoublement de l'amidon. En étudiant les produits de l'action du malt sur l'amidon à la température au-dessus de 65°, il arriva à isoler, à l'aide d'une précipitation fractionnée par l'alcool, un corps qui, par ses propriétés, se distinguait sensiblement de la dextrine et du maltose. Herzfeld considère ce corps comme une combinaison moléculaire de 2 molécules de dextrine avec 1 molécule de sucre. Il lui donne pour formule :



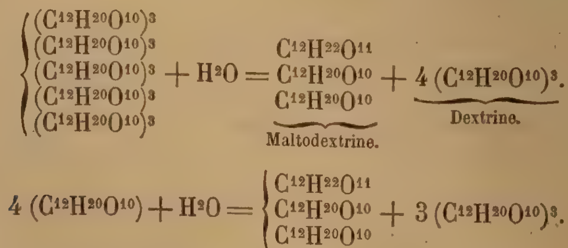
$$\left\{\begin{matrix} C^6H^{12}O^6 \\ C^6H^{10}O^5 \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\right.$$

et le nomme maltodextrine.

Brown et Morris (2) confirmèrent l'existence de ce corps qui ne pouvait pas être envisagé comme un simple mélange de dextrine et de maltose : 1° parce que la dextrine et le maltose ne peuvent pas être séparés à l'aide du traitement par l'alcool; 2° parce que la maltodextrine n'est pas fermentescible aux conditions ordinaires; 3° et enfin parce que, la maltodextrine étant traitée à 50° par le malt, toute la dextrine qu'elle contient se transforme immédiatement en maltose, et ceci sans qu'on puisse apprécier aucun arrêt dans la marche de la saccharification. Ces chimistes trouvèrent aussi que le pouvoir rotatoire de cette combinaison est $[\alpha]\,j = 133.6$, et son pouvoir réducteur $= 20.7$.

Herzfeld se prononce contre la théorie du dédoublement de l'amidon. D'après lui, la formation du sucre et de la dextrine par l'amidon se produit par sa transformation successive en amylo-, érythro-, achroo- et maltodextrine, et c'est ce dernier corps qui, en s'hydratant, donne finalement le maltose.

Brown et Morris n'acceptent pas cette manière de voir. L'existence de la maltodextrine et des dextrines polymériques, considérée en rapport avec les différentes actions qu'exerce le malt permet, à leur avis, de conclure à l'existence d'un groupe $(C^{12}H^{20}O^{10})^3$. La molécule d'amidon renferme au moins cinq fois ce groupe. L'action du malt dans l'hydrolyse des molécules d'amidon consiste, suivant Brown et Morris, dans une séparation et hydratation successives des groupes $(C^{12}H^{20}O^{10})^3$. Au cours de cette opération, il se forme des dextrines avec une complexité moléculaire toujours diminuante, jusqu'à ce qu'il reste un seul groupe qui se transforme très difficilement et donne à la longue le maltose :

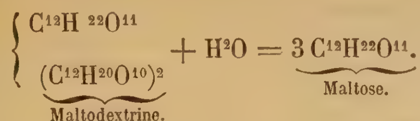


$$\left\{\begin{matrix} (C^{12}H^{20}O^{10})^3 \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^3 \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^3 \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^3 \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^3 \end{matrix}\right. + H^2O = \underbrace{\begin{matrix} C^{12}H^{22}O^{11} \\ C^{12}H^{20}O^{10} \\ C^{12}H^{20}O^{10} \end{matrix}}_{\text{Maltodextrine}} + \underbrace{4\,(C^{12}H^{20}O^{10})^3}_{\text{Dextrine}}.$$

$$4\,(C^{12}H^{20}O^{10}) + H^2O = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{22}O^{11} \\ C^{12}H^{20}O^{10} \\ C^{12}H^{20}O^{10} \end{matrix}\right. + 3\,(C^{12}H^{20}O^{10})^3.$$

(1) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 12, p. 2121, et t. 13, p. 267.
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 231, livr. 1, p. 122.

Et ainsi de suite. Ce sont les maltodextrines formées dans toutes les phases de la réaction qui se transforment en maltose :



$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ \underbrace{(C^{12}H^{20}O^{10})^2}_{\text{Maltodextrine.}} \end{array}\right. + H^2O = \underbrace{3\,C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}}.$$

On voit que Sullivan, Brown, Heron et Morris, qui admettent l'existence du maltose dans les produits de la transformation de l'amidon, arrivent à la même conclusion que Musculus et se prononcent pour l'hypothèse du dédoublement de l'amidon. Nous aurons encore l'occasion de revenir sur cette importante question dans le chapitre suivant, dans lequel nous nous occupons de la dextrine.

II.

Tous les chimistes qui ont étudié les produits de la transformation de l'amidon sont bien loin d'être d'accord sur les pouvoirs rotatoire et réducteur des dextrines aussi bien que sur leur identité.

Biot (1) examina le premier, au point de vue de leur pouvoir rotatoire, les dextrines provenant de la torréfaction de l'amidon, aussi bien que les dextrines provenant de la saccharification de l'amidon par le malt et par l'acide. Il trouva que toutes les dextrines avaient à peu près le même pouvoir rotatoire $[\alpha]\,j = 212$ et conclut qu'elles devaient avoir la même composition et le même poids moléculaire.

Payen (2), en reconnaissant avec Biot l'identité chimique de toutes les dextrines, arriva dans ses recherches à la conclusion que l'amidon a le même pouvoir rotatoire que la dextrine.

Cette opinion n'est pas partagée par Milder (3), qui émit l'avis que les trois dextrines de différente provenance (torréfaction de l'amidon, action du malt et action de l'acide) sont des isomères chimiques.

En 1871, Grüsmayer (4) trouva que toutes les dextrines ne se comportent pas de la même façon avec l'iode : les unes sont colorées par cet agent, les autres ne le sont pas. En se basant sur ce fait, il divise les dextrines provenant de la saccharification en dextrines I et dextrines II. Ces deux groupes de dextrines furent bientôt désignés par Brücke (5) par le nom d'érythrodextrines et d'achroodextrines. Bandoneau, Musculus et Graeber, O'Sullivan, Brown, et Heron et Morris confirmèrent tous l'observation de Grüsmayer, mais ils compliquèrent la question par l'admission de l'existence de différentes achroodextrines. Tous ces savants ne sont pas d'accord quant au pouvoir rotatoire et réducteur et aux autres propriétés de l'achroodextrine.

O'Sullivan (6) trouva pour l'amidon soluble un pouvoir rotatoire de $[\alpha]\,j = 219.5$ à $[\alpha]\,j = 222$, et un pouvoir réducteur = de 0.75 à 3.5. Pour la dextrine, il trouva un pouvoir rotatoire $[\alpha]\,j = 218.8$ à 219.5 et un pouvoir réducteur = 0.14 à 1.80.

D'après Brown et Heron et Morris (7), toutes les dextrines ont le même pouvoir rotatoire $[\alpha]\,j = 216$ et sont dépourvues de pouvoir réducteur.

---

(1) *L'Institut*, t. 88.

(2) *Annales de chimie et de physique*, t. 61, p. 355.

(3) *Chemie des Bieres*, Leipzig.

(4) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 160, p. 40.

(5) *Wiener Academ. Ber.*, 1872.

(6) *Jahresber f. Chem*,, t. 47, nos 1 et 8.

(7) Dans un travail antérieur (*Bulletin de la Société chimique*, 1887, t. 47, p. 5), nous avons mentionné que MM. Brown et Heron se prononcent pour l'existence des dextrines aux différents pouvoirs rotatoires. Depuis, nous avons relu le travail de ces savants distingués et trouvé que l'ensemble, aussi bien que différents passages de ce travail, indiquent que les auteurs sont d'un avis tout opposé. Nous avons été induits

D'après Bandoneau (1), la dextrine provenant de la torréfaction de l'amidon a un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 186.3$, et les produits de la saccharification contiennent, à côté du sucre, les substances suivantes :

	Pouvoir rotatoire.	Coloration par l'iode.	Solubilité dans l'alcool absolu.
1. Amylogène.	216	Bleue.	Insoluble.
2. Dextrine α.	186	Rouge.	Insoluble.
3. Dextrine β.	176	Incolore.	Insoluble.
4. Dextrine γ.	164	Incolore.	Soluble.

Suivant ce chimiste, toutes ces dextrines sont dépourvues de pouvoir réducteur, et la dextrine α se distingue de la dextrine β par sa moindre stabilité vis-à-vis du malt.

En analysant les produits de la transformation de l'amidon dans des conditions variées, Musculus et Graeber (2) parvinrent à isoler, à l'aide d'un traitement alcoolique assez compliqué, les substances suivantes à côté du maltose :

I. — Amidon soluble; pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 218$; pouvoir réducteur $= 6$ (glucose $= 100$); avec l'iode en solution aqueuse, coloration rouge de vin; insoluble dans l'eau froide; soluble dans l'eau chauffée de 50° à 60°.

II. — Érythrodextrine. En solution aqueuse, elle se colore par l'iode en rouge.

III. — α-Achroodextrine; pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 210$; pouvoir réducteur $= 12$. Facilement attaquable par la diastase, plus facilement que l'amidon soluble et l'érythrodextrine.

IV. — β-Achroodextrine; pouvoir rotatoire $[\alpha]j$ 190; pouvoir réducteur $= 12$; n'est pas attaquable par la diastase.

V. — γ-Achroodextrine; pouvoir rotatoire $[\alpha]j = 100$; pouvoir réducteur $= 28$; n'est pas attaquable par la diastase.

Ce désaccord entre les chimistes quant au pouvoir rotatoire et réducteur de la dextrine offre, à côté d'un certain intérêt scientifique, un intérêt purement pratique, étant donné que l'analyse des corps amylacés et sucrés a pour base ces propriétés discutées, et que, par conséquent, les résultats obtenus doivent être rejetés ou acceptés, suivant que l'on accepte les données de l'un ou de l'autre auteur.

Nous avons cru utile d'entreprendre une série d'expériences, afin de pouvoir nous prononcer définitivement sur cette question.

Il est hors de doute que l'une des principales causes du désaccord survenu entre différents chimistes quant aux propriétés de la dextrine réside en ce que la dextrine ne s'obtient à l'état pur que très difficilement. Le fait qu'elle retient avec une grande persistance les dernières traces de sucre a été constaté depuis longtemps. C'est pourquoi, avant d'entreprendre nos expériences, nous nous sommes proposé d'étudier les méthodes

---

en erreur par quelques passages obscurs de leur mémoire, passages qui ont conduit à la même erreur MM. Merker et Salomon. Le premier (*Handbuch der Spiritusfabrication*, 4e édition) croit que MM. Brown et Heron admettent l'existence de neuf différentes dextrines ayant chacune un pouvoir rotatoire différent. Le second (*Journal für praktische Chemie*, 1885, t. 28, p. 82) exprime son embarras de dégager l'opinion de ces auteurs sur l'existence des différentes dextrines.

Du reste, le sort d'être mal compris ne semble pas avoir été réservé à MM. Brown et Heron seuls. M. O'Sullivan, autre savant britannique, qui s'occupe aussi de l'amidon, s'est trouvé absolument dans le même cas. Ce qui est curieux, c'est que c'est justement M. Brown qui, dans un travail exécuté en collaboration avec M. Morris (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. 231, livr. 1, p. 81), avoue ne rien comprendre dans la théorie de M. O'Sullivan sur le mode de transformation de l'amidon, grâce à la façon obscure de s'exprimer qui est particulière à ce savant. Il doit y avoir du vrai dans ce reproche, puisque dans un mémoire adressé à la Société chimique (*Bulletin*, 1879, t. 32, p. 492), M. O'Sullivan se plaint d'avoir été mal compris par M. Musculus, qui le compte à tort parmi les adversaires de sa théorie.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1874, t. 21, p. 51 et 149 ; 1876, t. 25, p. 3.

(2) *Zeitschrift für Physiol. Chemie*, 1878-79, t. 2, p. 177.

ordinairement employées pour la purification de la dextrine. Nous avons essayé d'abord d'isoler les dextrines dans les produits résultant de la saccharification de l'amidon par le malt, en les précipitant par l'alcool. Les liquides contenant 25 de sucre pour 100 de matière sèche étaient portés à une consistance sirupeuse et traités par l'alcool. Le précipité obtenu était dissous dans l'eau, de nouveau traité par l'alcool, et l'opération était répétée jusqu'à vingt fois. Les dextrines obtenues par ce traitement contenaient encore 2 pour 100 de maltose. Par dix nouvelles précipitations, la teneur de la dextrine en sucre était réduite à 1.5 pour 100.

Nous n'avons pas obtenu non plus de résultats favorables par la méthode O'Sullivan, qui consiste à détruire la plus grande partie du sucre par la fermentation et à débarrasser la dextrine du reste à l'aide du traitement par l'alcool. Les produits obtenus par nous après vingt précipitations par l'alcool contenaient encore 1.7 pour 100 de sucre.

Pour obtenir un produit pur, Bandonneau (1) a proposé de chauffer la dextrine avec une solution de chlorure de cuivre, d'aciduler le liquide et de précipiter la dextrine par l'alcool. Par cette méthode, la presque totalité du sucre est détruite, mais la substance obtenue réduit encore la solution cuivrique. Nous avons trouvé que la quantité de sucre retenue par la substance est de 0.5 à 0.1 pour 100.

Brown et Morris (2) ont employé du cyanure de mercure pour détruire les restes de sucre qui subsistent dans la dextrine. Par cette méthode, on obtient en effet un produit dépourvu de pouvoir réducteur, mais il contient des substances inorganiques qui rendent difficile l'application de cette méthode.

En étudiant l'action des alcalis sur les produits de l'amidon, nous avons trouvé que l'ammoniaque détruit, dans certaines conditions, la presque totalité du sucre avant d'attaquer la dextrine. Nous avons essayé de mettre à profit cette propriété de l'ammoniaque pour la purification de la dextrine. Mais dans le liquide coloré qui résulte du traitement par l'ammoniaque de la dextrine, l'alcool précipite, à côté de cette dernière, une substance résineuse très difficile à séparer, ce qui nous a fait renoncer à cette méthode.

De tous les procédés pour purifier la dextrine, la méthode de la fermentation à fond est encore celle qui donne les meilleurs résultats. En faisant fermenter le sucre dans un mélange de dextrine et de sucre, on arrive sans grande difficulté à obtenir de la dextrine à peu près pure. Mais la fermentation des dernières traces de sucre ne s'opère que très difficilement.

Nous avons observé le fait que la fermentation lactique est beaucoup plus régulière dans le maltose que dans le glucose, et que le premier est détruit plus rapidement que le dernier. Cette observation nous a servi comme base d'un procédé pour préparer de la dextrine pure provenant de la saccharification de l'amidon par le malt. Nous opérons ainsi qu'il suit :

Les liquides résultant de la saccharification sont condensés de 9 à 10° Baumé, placés dans un flacon contenant des fragments de marbre et additionnés de quelques gouttes d'un liquide qui se trouve dans une fermentation lactique très accentuée. Le flacon est fermé par un bouchon muni d'un tube de dégagement rempli de mercure, et abandonné au bain-marie à la température de 45°. On suit la marche de la fermentation en observant de temps en temps le pouvoir rotatoire du liquide dans lequel on détermine le sucre et la dextrine avant de le mettre en fermentation. On arrête la fermentation au moment où le pouvoir rotatoire observé correspond complètement à celui de la dextrine primitivement contenue dans le liquide. Ordinairement, le sucre est fermenté en quarante-huit heures; mais il arrive que la fermentation est achevée en vingt-cinq heures.

La fermentation étant achevée, le contenu du flacon est chauffé à l'ébullition, filtré et évaporé à uue consistance sirupeuse. Le liquide obtenu est abandonné pendant quelques heures à la cristallisation; le lactate de chaux est ensuite séparé par pression. Dans le

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 21, p. 51 et 149

(2) *Loc. cit.*

liquide résultant de cette opération, la chaux est précipitée par l'acide oxalique, et la portion filtrée et concentrée est traitée par l'alcool. Le précipité obtenu est repris par l'eau, évaporé au bain-marie et desséché à 120° pendant vingt-quatre heures.

Par cette méthode, nous avons obtenu une dextrine qui n'exerçait aucune action sur la solution cuivrique.

En possession de cette méthode, nous avons cherché à décider si l'érythrodextrine et les différentes achroodextrines ont effectivement un pouvoir rotatoire différent et si, d'autre part, les dextrines provenant de la saccharification de l'amidon par l'acide sont identiques, au point de vue de leur pouvoir rotatoire, avec les dextrines provenant de la saccharification par le malt. Dans ce but, nous avons saccharifié des quantités d'amidon par les deux moyens, en prélevant des échantillons sur les produits dans différentes phases de la saccharification depuis le commencement, quand les liquides contenaient relativement très peu de sucre, jusqu'à la fin, quand ils ne contenaient que très peu de dextrine. Dans les échantillons, le malt était détruit par une ébullition rapide, le sucre était mis en fermentation et la dextrine obtenue après la fermentation était précipitée par l'alcool et examinée au point de vue de son pouvoir rotatoire.

Les tableaux suivants montrent le pouvoir rotatoire des dextrines obtenues aux différentes températures et aux différentes phases de la saccharification par le malt.

TABLEAU I.

Saccharification à 70°. — Dextrines obtenues : érythrodextines.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE DE L'ACTION du malt.	EFFET de la SOLUTION D'IODE.	QUANTITÉ de DEXTRINE ISOLÉE.	DÉVIATION sur 20 CENTIMÈTRES dans une solution de 100 centimètres cubes saccharimètre Soleil.	$[\alpha]$ j.
	minutes.				
1	3	Coloration.	5.5	100	218.1
2	5	Coloration.	6.2	112.2	217
3	10	Coloration.	8	145.2	217.8
4	15	Coloration.	5	91.1	218.6
5	20	Coloration.	4.2	75.8	218.5
6	30	Absence de coloration.	9	162.7	216.9

TABLEAU II.

Saccharification à 50°. — Dextrines obtenues : achroo et érythrodextrines.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE DE L'ACTION du malt.	EFFET de la SOLUTION D'IODE.	QUANTITÉ de DEXTRINE ISOLÉE.	DÉVIATION sur 20 CENTIMÈTRES dans une solution de 100 centimètres cubes saccharimètre Soleil.	$[\alpha]$ j.
	minutes.				
1	15	Coloration.	6.1	111	218.2
2	25	Coloration.	7	126.5	216.8
3	50	Absence de coloration.	5.2	94.7	218.5
4	80	Absence de coloration.	6.2	112.5	217.6
5	100	Absence de coloration.	3.5	63.6	218.2
6	120	Absence de coloration.	3	54.5	217.9

TABLEAU III.

Saccharification à 60°.

NUMÉROS des ÉCHANTILLONS.	DURÉE de L'ACTION DU MALT.	QUANTITÉ de DEXTRINE ISOLÉE.	DÉVIATION SUR 20 CENTIMÈTRES dans 100 centimètres cubes de solution saccharimètre Soleil.	[α] j.
	heures.			
1	1	4	72.8	218.4
2	4	2.1	38.1	217.7
3	8	3	54.3	217.2
4	10	3.5	63.4	217.3
5	12	2.1	38.1	217.7
6	14	2.6	47.3	218.2

Quant à la dextrine provenant de la saccharification de l'amidon par l'acide, elle était obtenue en faisant subir aux produits de la réaction une fermentation alcoolique et en traitant par l'alcool. Le tableau suivant donne les données et les résultats des déterminations de cette dextrine.

TABLEAU IV.

Saccharification par l'acide sulfurique (*à* 0.5 *pour* 100).

NUMÉROS des ÉCHANTILLONS.	DURÉE DE L'ÉBULLITION avec l'acide.	QUANTITÉ de DEXTRINE ISOLÉE.	DÉVIATION SUR 20 CENTIMÈTRES dans 100 centimetres cubes de solution saccharimètre Soleil.	[α] j.
	heures.			
1	2	3	54.5	218
2	3	4.3	78.1	217.9
3	4	3.4	61.9	218.4
4	5	5.5	99.5	217
5	6	5	90.5	217.7
6	7	3.4	61.8	218.1
7	8	2.8	50.9	218.1

On voit d'après ces tableaux que le pouvoir rotatoire des différentes dextrines provenant soit de la saccharification par le malt, soit de la saccharification par l'acide, est absolument le même. Toutes les données de Bandonneau, Musculus et Græber relatives au pouvoir rotatoire des différentes achroodextrines, sont évidemment basées sur l'observation des produits d'une pureté plus que douteuse.

Le fait que toutes ces dextrines ont le même pouvoir rotatoire ne rend pas absolument impossible l'existence de différentes achroodextrines.

A juger par le pouvoir rotatoire des dextrines, on doit nécessairement conclure avec Biot que la molécule des dextrines de différente provenance a toujours les mêmes poids et constitution. Mais il existe des phénomènes d'un tout autre ordre qui tendent à prouver justement le contraire.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'action du malt à la température qui va jusqu'à 60°, se manifeste sur l'empois d'une manière tout à fait singulière. Dès le commencement, la saccharification s'opère par une marche relativement rapide. Mais ensuite, à un moment donné, l'action de la substance active est presque paralysée, et la saccharifica-

tion ne s'avance que très lentement, même quand on ajoute une nouvelle portion de malt. Le fait que l'addition d'une nouvelle portion de malt n'exerce aucune influence sur la marche de la saccharification semble indiquer que la cause de l'arrêt de la saccharification réside dans la substance amylacée elle-même, ou dans les conditions de l'expérience plutôt que dans la substance active du malt.

Le point de l'arrêt de la saccharification varie avec la température à laquelle celle-ci est opérée. Mais *à une température donnée*, la proportion de maltose et de dextrine qui se forment dans le liquide après le moment de l'arrêt de la saccharification reste sensiblement la même. C'est ainsi que si l'on opère une saccharification à 60° et qu'on analyse les liquides soit une heure, soit deux heures et demie après le commencement de l'opération, on trouve toujours à peu près le même rapport entre les quantités de maltose et de dextrine formées, et ce rapport est de 2 : 8. Maintenant, si on arrête, par une ébullition du liquide, la saccharification avant le moment critique et qu'on ajoute une nouvelle portion de malt, la saccharification du liquide reprend rapidement et va absolument jusqu'au même point que dans les liquides dans lesquels la saccharification s'opère sans interruption. Le rapport entre les quantités de maltose et de dextrine formées restant toujours le même à la fin de la saccharification, que celle-ci soit interrompue ou non, il en faut conclure qu'après une interruption artificielle de la saccharification la dextrine fournit, à la reprise de l'opération, d'autant moins de maltose, que la saccharification dont elle résulte était plus achevée. En d'autres termes, *les mêmes quantités de dextrine peuvent fournir, dans certaines conditions, différentes quantités de maltose.*

Expliquons-nous.

Supposons que la saccharification d'un empois de 100 grammes d'amidon, s'accomplit à la température de 60° à 8 différentes reprises de façon que le rapport entre les quantités de dextrine et de maltose formées dans les 8 phases soit le suivant (1) :

	100 grammes de dextrine.		
I.	90 grammes de dextrine	—	10 grammes de maltose.
II.	80 —	—	20 —
III.	70 —	—	30 —
IV.	60 —	—	40 —
V.	50 —	—	50 —
VI.	40 —	—	60 —
VII.	30 —	—	70 —
VIII.	20 —	—	80 —

Nous trouvons qu'en arrivant au moment critique, 100 grammes d'amidon donnent 20 grammes de dextrine et 80 grammes de maltose. En arrêtant la saccharification à la phase I et en la renouvelant ensuite par une addition d'une nouvelle portion de malt, nous voyons 80 grammes de dextrine fournir, en arrivant au moment critique, 80 — 10 = 70 grammes de maltose. Il en est de même des autres phases.

Les quantités de maltose fournies dans les différérentes phases par la dextrine peuvent donc être disposées comme il suit.

					100 grammes de dextrine. —	80 grammes de maltose. —
I.	90 gr. de dextrine	fournissent	(80 — 10) = 70	gr. de maltose,	ou 100 gr. de dextrine.	77,7 gr.
II.	80 —	en arrivant	(80 — 20) = 60	—	ou 100 —	75,0 gr.
III.	70 —	au moment	(80 — 30) = 50	—	ou 100 —	71,4 gr.
IV.	60 —	de l'arrêt	(80 — 40) = 40	—	ou 100 —	66,6 gr.
V.	50 —	de la	(80 — 50) = 30	—	ou 100 —	60,0 gr.
VI.	40 —	saccha-	(80 — 60) — 20	—	ou 100 —	50,0 gr.
VII.	30 —	rification.	(80 — 70) — 10	—	ou 100 —	33,1 gr.

(1) Dans cet exemple, nous ne tenons pas compte de l'augmentation du poids de la substance par suite de l'hydratation.

Le tableau ci-dessus nous montre d'une façon patente que la quantité de maltose fournie par 100 grammes de dextrine diminue au fur et à mesure que la saccharification touche à la fin.

Ce phénomène, qui indique catégoriquement la non-identité des différentes dextrines, rend très vraisemblable l'hypothèse de Musculus d'après laquelle les dextrines provenant de la saccharification de l'amidon par le malt seraient des corps polymériques.

Dans une polémique avec Salomon (1), Musculus (2) soutient très énergiquement la thèse que les modes de saccharification de la dextrine par le malt et par l'acide sont absolument analogues, aussi bien que les propriétés des produits obtenus dans les deux cas. Il nous a paru très important de vérifier cette affirmation de Musculus.

Dans ce but nous avons étudié les dextrines résultant de la saccharification par l'acide. Nous avons pris des échantillons dans différentes phases de la saccharification, et après avoir neutralisé l'acide, nous les avons soumis à l'action du malt. Le rapport entre la quantité de sucre formée et la quantité de dextrine soumise à l'action du malt nous devait fournir un point d'appui pour juger de la nature de la dextrine résultant de la saccharification de l'amidon par l'acide.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus dans une série d'expériences.

TABLEAU V.

Saccharification par l'acide sulfurique.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE de L'ÉBULLITION.	EFFET DE LA SOLUTION D'IODE.	POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE LIQUIDE.			
			DEXTRINE.	SUCRE.	MALTOSE 1 heure après l'addition du malt.	MALTOSE pour 100 de dextrine.
	heure.					
1	1	Coloration...........	6.30	1.51	3.00	47.6
2	2		5.20	2.60	2.52	48.4
3	3		4.65	3.20	2.80	60.2
4	5	Absence de coloration..	3.99	3.90	1.63	40.6
5	7		3.81	4.10	2.20	57.7
6	9		3.20	4.70	1.31	40.9
7	11		2.82	5.10	1.49	52.8
8	13		1.96	6.00	1.11	56.6

On voit que la dextrine formée après 1 heure de saccharification de l'amidon par l'acide ne donne pas sensiblement plus de maltose que la dextrine formée après 11 heures de saccharification. On en peut inférer que la dextrine provenant de la saccharification de l'amidon par le malt n'est pas identique avec la dextrine provenant de la saccharification par l'acide et que la dernière n'est pas sujette à la polymérisation.

La théorie du dédoublement de l'amidon en dextrine et sucre est intimement liée avec l'idée de la diminution graduelle de la molécule de dextrine. Suivant Musculus, les groupes $C^{12}H^{20}O^{10}$ contenus dans les molécules d'amidon se détachent sous l'action du malt ou de l'acide en s'hydratant. Cette séparation des groupes $C^{12}H^{20}O^{10}$ se fait graduellement et donne naissance à 1 molécule de sucre et 1 molécule de dextrine, et après chaque dédoublement la molécule de dextrine devient de plus en plus petite.

Mais l'absence des dextrines polymériques parmi les produits de la saccharification de l'amidon par l'acide prouve que les modes de transformation de l'amidon par le

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 29, p. 43.
(2) *Ibid.*, t. 28, p. 448.

malt et l'acide ne sont pas identiques. Nous croyons que, dans le dernier cas, la saccharification s'opère par une simple séparation et hydratation des groupes $C^{12}H^{20}O^{10}$.

III.

Suivant que la saccharification de l'amidon s'opère par l'acide ou le malt, on obtient du glucose ou du maltose. Mais si cette règle est juste en général, elle offre, dans des conditions particulières, bien des exceptions.

En décrivant les propriétés du sucre de malt, Dubrunfaut affirme que le même sucre se forme pendant la première période de l'action de l'acide sur l'amidon. Plus tard, Musculus et Graeber (1) reconnaissent la présence du glucose à côté du maltose, dans les produits de la saccharification de l'amidon par le malt.

L'opinion de Dubrunfaut et de Musculus est combattue par Brown et Heron (2), et Salomon (3). Par une série d'expériences, ce dernier a démontré que le maltose ne se trouve pas dans les produits de l'action de l'acide sur l'amidon.

Au cours de nos travaux sur l'amidon il nous est arrivé dans bien des cas de constater la présence simultanée des deux sucres soit dans les produits de la saccharification de l'amidon par le malt, soit dans les produits de la saccharification par l'acide. Il nous a paru intéressant de rechercher quelles sont les conditions dans lesquelles a lieu la formation simultanée du glucose et du maltose. Mais avant de nous engager dans cette voie de recherches, il nous fallait choisir une méthode d'analyse qui permît de doser les deux sucres l'un à côté de l'autre.

En saccharifiant l'amidon par l'acide, nous avons observé le fait que, depuis le commencement de la réaction jusqu'au moment où elle est bien avancée, la rotation totale du liquide ne correspond pas à la rotation théorique de la dextrine et du maltose réunis, si on calcule la quantité de maltose d'après le pouvoir réducteur du liquide.

Il en résulte que, dans un liquide de cette sorte, le dosage du sucre par la solution cuivrique ne donne pas de résultats exacts.

Pour suivre la marche de la formation des deux sucres dans un liquide en voie de saccharification, nous avons choisi une autre méthode d'analyse. Sans entrer dans les détails de cette méthode sur laquelle nous nous proposons de revenir dans un autre travail, notons brièvement que nous nous sommes servi du coefficient alcoolique, en prenant pour base que 60 litres d'alcool valent 100 kilogrammes de sucre et que le rapport entre le pouvoir rotatoire des deux sucres est de 48 à 126. Par conséquent, le coefficient alcoolique du glucose est 8, et celui du maltose, 21.

Toute une série d'expériences et d'analyses comparatives, nous a démontré que ces nombres donnent des résultats assez exacts.

Les expériences entreprises en vue de déterminer les quantités de maltose qui se forment dans différentes phases de la saccharification de l'amidon par l'acide (jusqu'au moment où le liquide ne se colore plus en bleu par la solution d'iode), ont été effectuées comme il suit :

50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 5° Baumé sont versés dans un empois de 50 grammes de fécule de pommes de terre pour 1200 centimètres cubes d'eau. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant toute la durée de l'expérience. Du liquide bouillant on prend à différentes reprises des échantillons qui sont immédiatement neutralisés par l'hydrate de baryte et ensuite concentrés à une densité de 1,03 pour que tous les échantillons contiennent la même quantité de matière sèche. Dans chaque échantillon la totalité du sucre est déterminée par fermentation et le rapport entre les

---

(1) *Journal für physiol. Chemie,* t. 2, p. 177.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Journal für praktische Chemie,* t. 28, p. 82.

quantités de deux sucres est constaté à l'aide du coefficient alcoolique. Voici les résultats obtenus par cette méthode :

TABLEAU VI.

Saccharification d'un empois de 50 *grammes de fécule pour* 1200 *centimètres cubes d'eau avec* 50 *centimètres cubes d'acide sulfurique à* 5° *Baumé.*

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE de L'ÉBULLITION.	EFFET DE LA SOLUTION D'IODE.	SUCRE pour 100 DE MATIÈRE SÈCHE.	MALTOSE pour 100 DE SUCRE.
	minutes.			
1	20	Coloration violette.	1.63	37.50
2	30	Coloration violette.	2.50	37.60
3	50	Coloration rouge.	2.50	35.80
4	75	Coloration rouge.	3.42	35.80
5	90	Coloration rouge.	4.13	34.20
6	240	Coloration brune.	5.70	34.00

Ce tableau montre que la quantité totale de sucre dans le liquide augmente avec la durée de l'ébullition et que le rapport entre la quantité de glucose et la quantité de maltose reste à peu près le même pendant toute la durée de la saccharification, ce qui prouve que la totalité de maltose ne se forme pas au début de l'opération, comme on pouvait bien le croire, mais au contraire, on voit sa quantité augmenter à mesure que la saccharification s'avance. Il était intéressant de déterminer quel serait le rapport entre les quantités de deux sucres dans les produits de la saccharification, si celle-ci était effectuée avec une quantité d'acide plus grande que dans l'expérience précédente. Voici les résultats obtenus avec une double quantité d'acide.

TABLEAU VII.

Saccharification d'un empois de 50 *grammes de fécule pour* 1200 *centimètres cubes d'eau avec* 100 *centimètres cubes d'acide sulfurique à* 5° *Baumé.*

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE de L'ÉBULLITION.	EFFET DE LA SOLUTION D'IODE.	SUCRE pour 100 DE MATIÈRE SÈCHE.	MALTOSE pour 100 DE SUCRE.
	minutes.			
1	10	Coloration violette.	1.51	38.00
2	20	Coloration violette.	2.92	37.70
3	30	Coloration violette.	3.83	36.00
4	50	Coloration brune.	4.10	34.00
5	60	Coloration brune.	4.90	34.00
6	75	Coloration jaune.	5.50	34.00

On voit que la totalité de sucre augmente plus rapidement que dans la saccharification avec 50 centimètres cubes d'acide; mais le rapport entre les quantités des deux sucres formées reste sensiblement le même. Un résultat analogue est obtenu en triplant la quantité d'acide.

TABLEAU VIII.

Saccharification d'un empois de 50 grammes de fécule pour 1200 centimètres cubes d'eau avec 150 grammes d'acide sulfurique à 5° Baumé.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE de L'ÉBULLITION.	EFFET DE LA SOLUTION D'IODE.	SUCRE pour 100 DE MATIÈRE SÈCHE.	MALTOSE pour 100 DE SUCRE.
1	5 minutes.	Coloration violette.	2.10	38.00
2	10 —	Coloration violette.	3.00	38.00
3	20 —	Coloration violette.	3.50	37.00
4	30 —	Coloration brune.	4.60	36.00
5	60 —	Coloration brune.	5.20	35.00
6	70 —	Coloration jaune.	6.50	34.00

Pour déterminer à quel moment de la saccharification le maltose disparaît dans le liquide acide et en même temps pour apprécier l'influence de la concentration de l'acide sur la marche de l'opération, nous avons chauffé des empois de 50 grammes de fécule de pommes de terre pour 1200 centimètres cubes d'eau, avec 50, 100, 150, 200 et 250 centimètres cubes d'acide sulfurique à 8,5° Baumé pendant une heure. Les produits de la saccharification ont été analysés de la façon suivante.

Dans chaque opération, le liquide après avoir été chauffé pendant 1 heure, était saturé d'hydrate de baryte, filtré et évaporé jusqu'à la densité de 1.3. Le pouvoir rotatoire, le pouvoir réducteur et le coefficient alcoolique du liquide étaient déterminés ensuite.

Le pouvoir réducteur du liquide calculé pour le glucose sans tenir compte de la présence du maltose et de la différence qui existe entre les pouvoirs réducteurs de ces deux sucres, pouvait indiquer plus ou moins approximativement la teneur réelle du liquide en sucres. Le coefficient alcoolique déterminé par une fermentation partielle du liquide montrait la proportion du maltose pour cent de sucre total contenu dans le liquide. Enfin, d'après le coefficient alcoolique, la quantité de matière sèche et la quantité totale de sucre obtenue par le pouvoir réducteur du liquide et corrigée pour le pouvoir réducteur du maltose, on pouvait déterminer la quantité de dextrine contenue dans 100 centimètres cubes de liquide. Pour vérifier les résultats obtenus, on comparait la rotation du liquide avec la rotation théorique que devait avoir un liquide contenant le glucose, le maltose et la dextrine dans les proportions trouvées.

Le tableau suivant montre le résultat de ces expériences :

TABLEAU IX.

Saccharification des empois de 50 grammes de fécule de pommes de terre pour 1200 centimètres cubes d'eau avec différentes quantités d'acide sulfurique à 8.5 °Baumé.

NUMÉRO de l'expérience.	QUANTITÉ D'ACIDE.	QUANTITÉ DE SUCRE calculée d'après le pouvoir réducteur du liquide.	COEFFICIENT ALCOOLIQUE.	MALTOSE POUR 100. de sucre total.	QUANTITÉ TOTALE DE SUCRE calculée d'après le pouvoir réducteur du liquide et corrigée sur le pouvoir réducteur du maltose.	MALTOSE.	GLUCOSE.	DEXTRINE.	DÉVIATION SUR 20 CENTIMÈTRES. GLUCOSE.	DÉVIATION SUR 20 CENTIMÈTRES. MALTOSE.	DÉVIATION SUR 20 CENTIMÈTRES. DEXTRINE.	DÉVIATION THÉORIQUE du liquide.	DÉVIATION OBSERVÉE.
	c. c.												
1	50	2.60	12.80	36.90	3.13	1.15	1.98	6.37	9.5	14.5	115.90	139.9	139.5
2	100	4.47	12.65	35.76	5.36	1.92	3.44	4.14	16.5	24.2	75.35	116.0	117.2
3	150	6.37	12.50	34.60	7.60	2.62	4.98	1.90	13.9	33.0	34.60	91.5	93.1
4	200	8.12	8.10	»	8.12	»	8.12	1.38	39.0	»	25.10	64.1	65.0
5	250	8.31	8.00	»	8.31	»	8.31	1.19	39.9	»	21.60	61.5	62.0

Pour 100 centimètres cubes de liquide.

On voit que, même dans ces conditions, les quantités de deux sucres conservent à peu près le même rapport et que le maltose persiste dans les produits de la saccharification, même quand celle-ci est bien avancée.

Ce rapport entre les deux sucres est intéressant à bien des égards, étant donné que le maltose se transforme très facilement en glucose par l'action de l'acide.

Dans le grand nombre d'expériences de saccharification par le malt que nous avons effectué aux différents temps, il ne nous est jamais arrivé de constater la présence du glucose dans les produits au début de la réaction. Mais on le trouve quelquefois dans les liquides à l'état de saccharification bien avancée. Dans la saccharification par le malt des liquides à haute densité, l'apparition du glucose est plus ou moins régulière. Mais, dans les liquides à faible densité, la formation du glucose est très capricieuse. Nous avons constaté que si la température de la réaction n'exerce aucune influence sur la formation du glucose, l'influence de l'état de l'infusion de malt est incontestable. Quand l'amidon est saccharifié par une infusion de malt bien claire et limpide, le glucose ne se forme pas. Au contraire, une infusion trouble, contenant des matières solides en suspension, est très susceptible de déterminer la formation du glucose à côté du maltose.

Nous avons fait deux séries d'expériences en vue d'obtenir quelques données à ce sujet. Les conditions de ces expériences étaient les mêmes, sauf que, dans un cas, nous avons employé une infusion claire, et dans l'autre, une infusion de la même provenance, mais trouble.

TABLEAU X.

Saccharification à 50° d'un empois de 100 grammes de fécule pour 1000 centimètres cubes d'eau avec une infusion de malt claire.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE DE L'ACTION du malt.	EFFET de la SOLUTION D'IODE.	DÉVIATION sur 20 CENTIMÈTRES saccharimètre Soleil.	MALTOSE PAR LITRE de liquide.	DEXTRINE PAR LITRE de liquide.	COEFFICIENT ALCOOLIQUE.
1	5 minutes.	Coloration.	113.9	51.00	27.20	»
2	»		111.7	55.00	23.30	»
3	»		110.1	58.20	20.20	21
4	»		109.6	60.50	18.35	»
5	40 minutes.		108.6	61.20	17.30	»
6	»		108.5	62.10	16.60	»
7	»		108.5	62.15	16.60	20.8
8	»		108.5	62.51	16.30	»
9	70 minutes.	Absence de coloration.	107.3	63.42	15.00	»
10	»		107.3	63.50	15.00	21.2
11	5 heures.		104.3	69.20	9.40	»
12	»		103.7	70.20	8.40	»
13	8 heures.		102.3	73.41	5.30	20.9
14	»		101.5	74.10	4.50	»
15	»		101.1	75.83	3.00	»
16	20 heures.		100.6	76.00	2.70	»

Le maltose était déterminé d'après le pouvoir réducteur du liquide. La teneur du liquide en dextrine était déterminée d'après la déviation obtenue, en soustrayant la déviation due au maltose à la déviation totale du liquide.

Le coefficient alcoolique déterminé dans quatre échantillons a montré l'absence du

glucose. Tout autre a été le résultat de la saccharification de l'amidon avec une infusion de malt trouble.

TABLEAU XI.

Saccharification d'un empois de 100 grammes de fécule de pommes de terre pour 1000 centimètres cubes d'eau avec une infusion de malt trouble.

NUMÉRO des échantillons.	DURÉE de l'action du malt.	DÉVIATION sur 20 centimètres.	DÉVIATION après le traitement du liquide par l'ammoniaque.	DEXTRINE par litre calculée d'après la déviation.	SUCRE PAR LITRE calculé d'après la déviation, la quantité de matière sèche et de dextrine. Maltose.	Glucose.	GLUCOSE pour 100 de sucre.	MATIÈRE sèche par litre.	COEFFICIENT alcoolique.
1	5 minutes.	110.5	36.7	20.16	58.55	»	»	78.4	21.1
2	»	109.6	33.6	18.46	60.30	»	»	»	»
3	»	109.0	33.4	18.35	60.00	»	»	»	21.2
4	»	108.2	30.1	16.53	62.00	»	»	»	»
5	40 minutes.	108.0	28.5	15.65	63.10	»	»	»	»
6	»	102.1	17.5	69.00	3.00	3.00	4.34	78.6	20.4
7	4 heures 1/2.	99.8	11.5	72.30	3.50	3.50	4.83	»	20.3
8	»	96.5	5.2	75.84	5.40	5.40	7.10	»	20.0
9	10 heures.	91.4	4.2	76.40	11.60	11.60	15.10	»	19.1
10	15 heures.	90.1	3.0	77.26	13.10	13.10	16.90	78.9	19.0

Les produits de la saccharification ont été analysés comme il suit :

Chaque échantillon était soumis à l'ébullition pour détruire le malt, et ensuite remis au volume primitif.

Dans une portion du liquide, on observait la rotation et on déterminait la quantité de matière sèche ; dans une autre portion, on détruisait le sucre par l'ammoniaque bouillante et l'hypochlorite de soude (1).

La rotation du liquide observée après la destruction du sucre indiquait la quantité de dextrine.

En examinant le tableau ci-dessus, on voit que la quantité de glucose, nulle au commencement de l'opération, augmente au fur et à mesure que la saccharification s'avance. D'après la manière de cette augmentation, on peut conclure que ce n'est pas l'amidon qui se transforme, dans ce cas, en glucose, mais qu'au contraire c'est aux dépens du maltose que celui-ci se forme.

Pour suivre la formation du sucre dans les produits de la transformation des liquides à haute densité, nous avons dextriné 300 grammes de fécule de pommes de terre à la température de 70° par 7.5 pour 100 de malt. Après avoir été bouillis et filtrés, les liquides concentrés ont été refroidis à 60° et mis en macération avec 10 pour 100 de malt. Aux différentes périodes de la deuxième saccharification, des échantillons étaient pris sur les liquides et soumis à l'analyse. Les résultats sont donnés dans le tableau XII. La méthode d'analyse a été la même que dans l'expérience précédente.

(1) Nous reviendrons sur cette méthode dans le chapitre suivant.

TABLEAU XII.

Saccharification des liquides à haute densité par le malte.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	DURÉE DE L'ACTION du malte.	DÉVIATION sur 20 CENTIMÈTRES	DÉVIATION après LE TRAITEMENT par l'ammoniaque.	DEXTRINE PAR LITRE.	SUCRE TOTAL par litre.	GLUCOSE PAR LITRE.	MATIÈRE SÈCHE par litre.
1	5 minutes.	604.0	320.1	175.0	222.3	»	397.3
2	40 minutes.	550.0	236.7	130.0	267.3	30	»
3	1 heure 15.	539.0	221.3	121.5	275.8	38	»
4	3 heures.	531.3	190.5	104.6	292.7	36	»
5	24 heures.	498.3	166.0	91.2	306.1	68	»

On voit qu'après la dextrination, le liquide ne contenait pas de glucose, et ce sucre n'apparaît que pendant la seconde opération.

IV.

Le dosage de la dextrine dans un liquide contenant du sucre, et surtout le dosage de l'amidon dans les grains, d'après les procédés actuellement en usage, est une opération extrêmement difficile, sinon impossible. Ainsi que l'on sait, on détermine l'amidon, dans un liquide ou dans une fécule, en le transformant en glucose et en dosant le dernier. Cette transformation s'effectue, soit par le traitement, sous pression, de l'amidon avec l'acide sulfurique à 1 ou 2 pour 100, soit, d'après la méthode Sachsse et Merker, par l'ébullition, pendant deux ou trois heures, avec l'acide chlorhydrique à 1.125 de densité. Si la transformation, par les acides, de l'amidon en glucose s'accordait avec la théorie, 9 parties d'amidon devraient fournir 10 parties de glucose. Or, il se trouve qu'en réalité cette proportion est bien loin d'être constante.

Soxhlet, qui opérait avec l'acide sulfurique, a trouvé, après quatre ans d'expériences, que le rendement moyen était de 10 parties de sucre pour 9.4 parties d'amidon. En opérant avec l'acide chlorhydrique, Sachsse a trouvé que 92 parties d'amidon donnaient 100 parties de sucre. L'erreur, qui est inhérente à cette méthode de doser l'amidon et qui provient de la destruction partielle du sucre par l'acide, s'élève quelquefois jusqu'à 3 pour 100 de la totalité d'amidon trouvée. Elle devient encore plus considérable quand on emploie la méthode de transformation par l'acide pour déterminer l'amidon dans les grains crus et la drèche. Dans ces cas, on obtient un surplus d'amidon qui s'élève parfois de 20 à 30 pour 100, phénomène qui s'explique par la transformation en sucre des corps gommeux et de la cellulose.

A l'assemblée générale des distillateurs d'alcool, en Allemagne, Soxhlet émit l'avis que le seul moyen d'analyser la drèche est de la transformer, à une température de 60°, en sucre et dextrine, à l'aide de la diastase. Du reste, il constate lui-même que par cette méthode on n'obtient qu'une détermination approximative, l'analyse exacte étant impossible.

Pour analyser les céréales, Merker a employé le procédé Dubrunfaut-Cuisinier, d'après lequel la totalité d'amidon contenu dans les grains crus est transformée en maltose et dextrine. Ce procédé, qui est de date récente, a déjà rendu de grands services. Mais il n'est pas exempt de défaut, étant donné que, si l'amidon est transformé en maltose et dextrine à l'aide de la diastase, c'est à l'aide de l'acide que, d'après ce procédé, la

dextrine est transformée en glucose. En conséquence, la même erreur que nous avons signalée plus haut vient à se produire ici.

Parmi les méthodes pour doser la dextrine, il faut encore mentionner le dosage par la fermentation du sucre. Dans une solution contenant de la dextrine et du sucre, on fait fermenter le dernier et, par la différence de densité de la solution avant et après la fermentation, on juge de la quantité de dextrine qu'elle renferme. Mais cette méthode exige l'emploi d'une très bonne levure, et les derniers restes des sucres sont très difficilement fermentescibles.

En général, les méthodes actuellement employées pour doser l'amidon et les sucres offrent toutes le défaut d'être trop lentes, compliquées et peu exactes. C'est pourquoi nous avons cru utile de rechercher une nouvelle méthode d'analyse de l'amidon et des produits de sa saccharification.

On sait que la dextrine et les sucres possèdent un pouvoir rotatoire différent et qu'en même temps les derniers sont plus facilement attaquables par des réactifs chimiques que la première. En nous basant sur ce fait, nous sommes arrivé à la conclusion que si, dans une solution contenant de la dextrine et des sucres, ces derniers pouvaient être détruits à l'aide d'un réactif quelconque sans que la première fût attaquée, on pourrait facilement déterminer la dextrine et les sucres d'après la différence de rotation avant et après la destruction de ceux-ci.

En cherchant un réactif de cette sorte, nous avons trouvé que l'ammoniaque répond parfaitement au but que nous nous sommes posé. Dans une solution contenant du maltose, du glucose et de la dextrine, l'ammoniaque détruit la presque totalité des deux premières substances sans attaquer la dernière. Mais le liquide résultant du traitement par l'ammoniaque prend une coloration tellement foncée que l'observation de la rotation devient souvent très difficile, sinon impossible. Pour combattre cet inconvénient, nous employons comme agent décolorant l'hypochlorite de soude. Le liquide foncé, dont l'ammoniaque est chassée par ébullition, est traité par l'hypochlorite de soude, lequel, d'après nos expériences, n'exerce aucune action sur les sucres et les dextrines, mais fait disparaître la faible rotation due au sucre, rotation qui provient peut-être d'un des produits de la décomposition du sucre par l'ammoniaque. L'alcali de l'hypochlorite de soude employé masque en grande partie le pouvoir rotatoire de la dextrine; mais celle-ci le recouvre aussitôt que le liquide est fait acide (1). C'est pour cette raison qu'avant d'observer la rotation du liquide décoloré nous avons le soin de l'aciduler.

Pour faire voir l'action de l'ammoniaque et de l'hypochlorite de soude sur la dextrine, nous citons ici une expérience que nous avons faite avec une solution de dextrine pure donnant une déviation de 45.4 sur 20 centimètres au saccharimètre Soleil. Des portions de ce liquide, chacune de 10 centimètres cubes, étaient bouillies avec 5, 10, 15 ou 20 centimètres cubes d'ammoniaque jusqu'à évaporation de la dernière, sans que la déviation du liquide changeât. En faisant bouillir la solution de dextrine pendant trois heures et en ajoutant de l'ammoniaque au fur et à mesure de son évaporation, la déviation du liquide a été réduite à 44.

D'autres expériences ont été faites en vue de déterminer l'action de l'ammoniaque et de l'hypochlorite de soude sur le maltose, le glucose et le lévulose.

Une solution de maltose pur, montrant une déviation de 22.5, a été chauffée avec son volume d'ammoniaque jusqu'à évaporation de celle-ci. Le liquide a montré une déviation de 10.2. Avec une double quantité d'ammoniaque, la déviation a été de 1.7. Après échauffement du liquide avec trois fois son volume d'ammoniaque, la déviation a complètement disparu. Ainsi qu'on le voit, en ménageant d'une certaine façon l'action

(1) Salomon prétend que la dextrine, dans une solution acide, a un autre pouvoir rotatoire que dans une solution neutre. Nous n'avons jamais observé rien de pareil, et ce chimiste s'est probablement trompé.

de l'ammoniaque sur un liquide contenant du maltose et de la dextrine, on peut arriver à détruire le premier avant que la dernière commence à être attaquée.

Pour étudier l'action de l'ammoniaque sur le glucose et le lévulose, 10 grammes de sucre de canne ont été dissous et, de cette solution montrant une déviation de 61, 10 centimètres cubes ont été bouillis avec l'ammoniaque, traités par l'hypochlorite de soude et additionnés d'acide. Après ce traitement, la déviation a été trouvée 56. Il est certain que la réduction peu considérable de la déviation était due à l'action de l'acide sur le sucre, et non pas à la destruction partielle de ce dernier par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. Nous nous en sommes convaincu par le fait suivant. En refroidissant fortement le liquide avant d'y ajouter l'acide (on sait que l'acide agit peu sur le sucre de canne à froid), nous avons trouvé une plus grande déviation, à savoir 59.2. La même solution de sucre de canne, intervertie par l'action de l'acide chlorhydrique à la température de 60° à 70° et montrant, à la température de 15°, une déviation à gauche de 20.8, a perdu complètement son pouvoir rotatoire après avoir été traitée par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. Cette expérience indique assez nettement que le glucose et le lévulose sont attaqués par l'ammoniaque, tandis que le saccharose ne l'est pas.

L'inuline se comporte avec l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude comme le sucre de canne. Elle ne subit l'action de ces réactifs qu'après avoir été intervertie (1).

Après avoir tracé les bases générales de notre méthode, nous en donnons ici quelques détails :

Méthode d'analyse.

1° On ramène le liquide essayé à une concentration telle qu'il contienne 4 à 9 pour 100 de sucre et on observe la rotation.

2° 10 centimètres cubes de ce liquide sont additionnés de 10 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° Baumé et de 5 centimètres cubes d'eau. Le tout est placé dans un flacon de 300 centimètres cubes de capacité bien bouché (il faut avoir le soin d'attacher le bouchon au col par une ficelle). On place le flacon dans un vase contenant de l'eau froide que l'on chauffe et maintient à l'ébullition pendant 40 minutes. Après avoir refroidi, on verse le liquide dans un ballon à long col, dans lequel le liquide est concentré à 5—8 centimètres cubes.

3° Le liquide concentré et refroidi est versé dans un verre plongé dans de l'eau froide. Après y avoir ajouté 10 centimètres cubes d'hypochlorite de soude (à 7—8 pour 100 de chlore actif), on agite et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à franche acidité. On verse le mélange dans un cylindre gradué et on porte le volume, par addition d'eau, à 25 centimètres cubes (2).

4° On observe la rotation de ce liquide en tenant compte de ce que son volume se trouve augmenté dans le rapport de 1 à 2 1/2 (3).

Pour observer le pouvoir rotatoire de la dextrine et des sucres, j'employais, dans mes

---

(1) S'il s'agit d'analyser un liquide contenant le sucre de canne et l'inuline à la fois, l'interversion par l'acide ne peut être employée, vu que l'acide intervertit les deux sucres en même temps et que, par conséquent, le traitement ultérieur par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude ne donnera pas les résultats cherchés. Pour cette raison, nous intervertissons le sucre de canne non pas par l'acide, mais par l'eau de lavage de levure qui n'attaque pas l'inuline. L'interversion s'obtient en abandonnant le sucre de canne pendant cinq à six heures à 40° avec l'eau. La déviation observée, après le traitement par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude, permet de calculer les quantités de saccharose et d'inuline contenues dans le liquide.

(2) A la suite du traitement par l'hypochlorite de soude et l'acide chlorhydrique, il se forme une mousse très persistante qui empêche de mesurer exactement le volume de liquide. Une baguette de verre, trempée dans l'alcool amylique et approchée de la mousse, la fait disparaître momentanément.

(3) Après le traitement, le liquide devient parfaitement limpide et, pour observer la rotation, on peut se servir d'un tube de 40 centimètres cubes.

expériences, le saccharimètre Soleil, et tous les calculs étaient effectués d'après les données suivantes :

100 grammes de maltose par litre montrent une rotation de 126° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes . . . . . $[\alpha]_D = 136°4$
100 grammes de glucose par litre montrent une rotation de 48° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes. . . . . . $[\alpha]_D = 51°9$
100 grammes de dextrine par litre montrent une rotation de 182° Soleil dans un tube de 20 centimètres cubes. . . . . $[\alpha]_D = 197°1$

Dosage du maltose et de la dextrine.

Pour comparer les résultats analytiques de notre méthode avec ceux des autres, nous avons fait l'expérience suivante :

Nous avons préparé un empois de 500 grammes d'amidon, et, après l'avoir refroidi à 50°, nous y avons ajouté 250 centimètres cubes d'infusion de malt représentant 50 grammes de malt, et une quantité d'eau suffisante pour porter le volume du mélange à 5 litres. Le liquide a été abandonné au bain-marie à une température constante de 50°. Nous avons prélevé périodiquement sur le liquide des échantillons dans lesquels la diastase a été détruite par une rapide ébullition et le liquide a été additionné d'eau jusqu'à un volume déterminé. Nous avons divisé le liquide obtenu en trois portions. Dans la première portion, nous avons déterminé la dextrine et le maltose à l'aide de la réaction de l'ammoniaque et de l'hypochlorite de soude; une autre portion a été mise en fermentation en vue de déterminer le maltose d'après la quantité d'alcool obtenu. Enfin, dans la troisième portion, le maltose et la dextrine ont été transformés en glucose au moyen de l'acide chlorhydrique faible, et, d'après la quantité de glucose obtenue, nous avons calculé la teneur du liquide en amidon.

Voici les résultats de l'analyse de huit échantillons prélevés, dans un espace de temps variant de 15 à 450 minutes, sur le liquide abandonné au bain-marie à 50°, et analysés d'après notre méthode :

TABLEAU XIII.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	ESPACE DE TEMPS APRÈS LEQUEL l'échantillon a été prélevé.	DÉVIATION AVANT LE TRAITEMENT du liquide par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude.	DÉVIATION APRÈS LE TRAITEMENT du liquide.	DEXTRINE TROUVÉE PAR LITRE de liquide.	MALTOSE (1) TROUVÉ PAR LITRE de liquide.
	minutes.				
1	15	113.9	40.5	22.25	57.26
2	25	112.5	35.6	19.56	60.74
3	35	111.9	35.5	18.40	61.93
4	50	111.5	32.5	17.85	62.41
5	65	110.0	30.0	16.48	63.20
6	125	109.7	25.4	13.95	66.60
7	225	108.3	21.0	11.53	69.00
8	450	105.4	9.1	5.00	76.10

(1) La quantité de maltose a été calculée d'après la déviation montrée par le liquide avant et après le traitement, déduction faite de la déviation qui était due à l'infusion du malt et se montait à 0°36 par litre.

Le tableau suivant indique : 1° la quantité d'amidon calculée d'après les quantités de dextrine et de maltose du tableau XIII; 2° la quantité de maltose calculée d'après la quantité d'alcool obtenue par la fermentation d'une portion des échantillons; et 3° la quantité d'amidon calculée d'après la quantité de glucose obtenue par l'inversion d'une autre portion des échantillons.

TABLEAU XIV.

NUMÉRO des ÉCHANTILLONS.	AMIDON TOTAL CALCULÉ D'APRÈS LES QUANTITÉS de dextrine et de maltose obtenues par litre.	MALTOSE CALCULÉ D'APRÈS L'ALCOOL.	AMIDON TOTAL TROUVÉ PAR INVERSION.
1	77.15	57.2	»
2	77.10	60.4	»
3	77.08	61.4	»
4	76.96	62.7	»
5	76.35	62.8	»
6	77.04	65.9	»
7	76.90	68.4	76.45
8	77.99	75.7	»

On voit que les quantités d'amidon trouvées d'après les deux méthodes sont à peu près les mêmes.

Dosage du glucose, du maltose et de la dextrine.

Notre méthode nous permet de doser le glucose, le maltose et la dextrine, quand ils se trouvent contenus tous dans un seul et même liquide. A cet effet, nous déterminons d'abord la matière sèche et nous faisons subir ensuite au liquide le traitement par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. La quantité de dextrine est calculée d'après la déviation montrée par le liquide après la destruction des sucres. La quantité de dextrine obtenue est soustraite à la quantité de matière sèche et le nombre obtenu représente la quantité totale de sucres. La rotation du liquide est facile à calculer en observant la rotation avant et après le traitement du liquide par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. La quantité de glucose et de maltose est calculée d'après la formule empirique :

$$g = \frac{1.26\,(p-r)}{0.78}$$

où g représente la quantité de glucose, p le poids total de deux sucres et r leur rotation totale. C'est d'après cette formule qu'ont été faites les analyses dans quelques-unes des expériences citées dans le chapitre III.

Dosage de l'amidon dans la fécule et les grains crus.

Pour doser l'amidon dans la fécule et les grains crus, Dubrunfaut employait la méthode suivante :

3 grammes de fécule ou de grains réduits en poudre étaient broyés dans un mortier avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 40° Baumé. La fécule ou les grains étant complètement dissous, la dissolution était filtrée et soumise à l'examen dans le saccharimètre. D'après la rotation qu'elle montrait, on calculait la teneur des substances employées en amidon. On effectuait les calculs en partant du principe que 100 grammes d'amidon soluble montrent une rotation de 177° 6 Soleil.

Nous ne savons pas si ce procédé a été publié quelque part. Toujours est-il qu'il est très peu connu. Son côté faible consiste en ce que l'acide forme, avec la fécule et surtout avec les grains, des grumeaux, ce qui doit nécessairement réduire le rendement en amidon soluble. Nous citerons quelques expériences à l'appui.

Une fécule, qui montrait 78 pour 100 d'amidon par la transformation en glucose, n'en a donné que 76.5 pour 100 par le traitement avec l'acide sulfurique. Une autre, qui contenait 75 pour 100 d'amidon, en a donné 71.14 pour 100 par la méthode

Dubrunfaut. Un autre encore, qui contenait 72 pour 100 d'amidon, en a donné 69.8.

Ainsi que l'on voit, la différence s'élève jusqu'à 2 pour 100 du rendement total en amidon. Dans le cas d'analyse des grains crus d'après cette méthode, la différence va encore plus loin. Un maïs, qui contenait 60 pour 100 d'amidon, montrait, après le traitement par l'acide sulfurique, une rotation correspondant à 55 pour 100 d'amidon.

Nous avons obtenu de bien meilleurs résultats par la méthode Dubrunfaut en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et en opérant ainsi qu'il suit :

5 grammes d'amidon et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ont été placés dans un petit mortier et agités jusqu'à complète dissolution, qui est survenue au bout de six à huit minutes. La dissolution a été versée dans une quantité d'eau froide suffisante pour former 200 centimètres cubes. Après avoir été filtré, le liquide a montré une déviation de 34.7, ce qui correspondait à 78.1 pour 100 d'amidon. Par la transformation en glucose, le même échantillon a donné 77.92 pour 100 d'amidon. Abandonné pendant trois heures à une température de 14°, le liquide gardait la même déviation. Il en résulte qu'après l'addition de l'eau à la solution l'amidon ne s'était pas transformé en sucre.

Un autre échantillon qui donnait 79.7 pour 100 d'amidon par la saccharification avec du malt, montrait, après le traitement avec de l'acide chlorhydrique, une déviation qui correspondait à 79.7 pour 100 d'amidon. Mais, dans le cas de grains crus, l'analyse donne des résultats moins exacts : 5 grammes de maïs en poudre, qui donnaient par la saccharification avec du malte une quantité de sucre correspondant à 61.34 pour 100 d'amidon, montraient, après avoir été abandonnés pendant une demi-heure avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et dilués ensuite à 200 centimètres cubes, une déviation de 27, qui correspondait à 60.80 pour 100 d'amidon.

Pour l'analyse des grains, on est obligé de laisser la poudre en contact avec l'acide concentré au moins pendant une demi-heure, vu que l'amidon contenu dans les grains se dissout plus difficilement que celui contenu dans la fécule. Dans ces conditions, la transformation d'une petite quantité d'amidon en glucose est inévitable. Mais l'erreur qui provient de cette source sera toujours moins grande que celle déterminée par la dissolution incomplète de l'amidon dans l'acide.

Voici des expériences sur la saccharification à froid de l'amidon dans l'acide chlorhydrique.

5 grammes de fécule, broyés avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et dilués ensuite à 200 centimètres cubes, montraient un pouvoir rotatoire de 35.4, ce qui correspondait à la teneur en amidon de la fécule.

5 grammes de la même fécule, abandonnés avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et dilués ensuite à 200 centimètres cubes, montraient une déviation.

Au bout de 20 minutes	35.1
— 30 —	34.6
— 1 heure	34.2
— 2 —	33.5
— 3 —	32.4

Ce décroissement de la déviation du liquide à la suite de l'action plus prolongée de l'acide chlorhydrique est dû, sans doute, à la formation du glucose. Pour la fécule, comme nous l'avons dit plus haut, cinq à huit minutes suffisent pour que son amidon se dissolve complètement dans l'acide. Mais, pour les grains crus, la marche de l'opération est tout autre.

5 grammes de maïs en poudre, abandonnés avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentrés et dilués, au bout de cinq minutes, à 200 centimètres cubes, montraient une déviation de 23.4.

Traités de la même manière, 5 grammes de grains de maïs montraient une déviation :

Au bout de 10 minutes	. . . .	24.8
— 20 —	. . . .	25.8
— 30 —	. . . .	27
— 1 heure	. . . .	27.1
— 2 —	. . . .	27.8

On voit que, dans les grains crus, l'acide ne dissout l'amidon que très lentement et, bien que celui-ci soit en partie transformé en glucose, l'accroissement de déviation dû à la dissolution de nouvelles portions d'amidon, l'emporte sur le décroissement de déviation déterminé par la formation partielle de sucre. L'expérience avec la fécule nous a montré que, abandonné au delà de trente minutes avec l'acide chlorhydrique, l'amidon commence à perdre considérablement de son pouvoir rotatoire. C'est pourquoi nous croyons nécessaire, dans l'analyse des grains crus, de ne pas abandonner les grains avec l'acide pendant une période de temps qui dépasse le délai indiqué.

L'erreur que l'on commet dans l'analyse des grains d'après cette méthode atteint 2 à 3 pour 100 d'amidon total. Mais cette méthode est toujours bonne pour déterminer sommairement la composition d'un produit commercial.

Quand il s'agit de doser l'amidon dans les grains crus et les pommes de terre d'une façon aussi exacte que possible, nous le transformons en dextrine et maltose à l'aide du malt, et en employant ensuite la pression, et traitons par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude.

Nous donnons ici les résultats de quelques analyses effectuées d'après ma méthode et vérifiées d'après celle de M. Merker, publiée dans son « *Handbuch de Spiritusfabrication*, 4e édition. » Voici comment on opère d'après la méthode Merker :

On fait un empois avec 3 grammes de grains en poudre en les faisant bouillir pendant vingt minutes avec 50 centimètres cubes d'eau. On le laisse refroidir à 78°, on ajoute 5 centimètres cubes d'extrait de malt (100 grammes de malt vert pour 500 centimètres cubes) et on maintient le mélange pendant 20 minutes à la température de 70° pour favoriser la liquéfaction de l'amidon. Ensuite, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide tartrique à 1 pour 100, on porte le vase, fermé par un couvercle métallique, dans l'appareil Soxhlet, et on chauffe pendant une demi-heure à trois atmosphères. Après avoir laissé refroidir, on place le vase au bain-marie chauffé à 70° et on traite le liquide par 5 centimètres cubes d'extrait de malt. Au bout de 20 minutes, l'amidon tout entier est dissous. On verse le contenu du vase dans un ballon de 250 centimètres cubes, on filtre au bout d'un quart d'heure, et de la portion filtrée, on traite 200 centimètres cubes par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1.125 de densité de la manière que l'on sait. Après ébullition pendant deux heures, cette opération est terminée, et le liquide interverti est placé dans un flacon de 500 centimètres cubes et neutralisé par la soude ou la potasse caustique. On y ajoute de l'eau jusqu'au trait marquant 500 centimètres cubes, et on emploie 50 centimètres cubes du liquide formé pour réduire la solution de Fehling. Ces 50 centimètres cubes représentent 0 gr. 24 de substance employée à l'analyse.

Pour pouvoir comparer les résultats de nos analyses avec ceux des analyses effectuées par la méthode Merker, nous opérons, dans nos analyses, exactement de la même manière jusqu'au moment où, d'après la méthode Merker, le mélange de maltose et dextrine est transformé en glucose par l'acide. Au lieu de poursuivre cette opération, nous observons la déviation du liquide et après avoir détruit les sucres, nous obtenons des données précises sur la quantité de ceux-ci et la quantité de dextrine, ce qui permet de calculer la teneur des grains en amidon.

Voici quelques analyses comparatives (1) :

(1) Pour nos analyses, nous avons pris 5 grammes de substance au lieu de 3 grammes employés par Merker, et prolongé la durée de la saccharification. Le volume du liquide obtenu a été porté à 100 centimètres cubes.

TABLEAU XV.

NUMÉRO des ANALYSES.	NATURE de la SUBSTANCE.	DÉVIATION avant le TRAITEMENT.	DÉVIATION après le TRAITEMENT.	MALTOSE PAR LITRE.	DEXTRINE PAR LITRE.	DEXTRINE TOTALE par litre de liquide (1).	TENEUR EN AMIDON de la substance pour 100.	TENEUR EN AMIDON de la substance d'après la méthode Merker pour 100.
1	Maïs	45.0	12.6	25.24	6.92	30.82	61.64	59.8
2	Maïs	48.2	13.3	27.28	7.30	33.14	66.28	64.7
3	Orge	48.0	17.0	24.20	9.34	32.26	64.52	63.1
4	Orge	47.4	18.1	22.83	9.94	31.57	63.14	62.4

(1) Calculée d'après la quantité de maltose et de dextrine..

On voit que dans l'analyse d'après la méthode Merker, on obtient, avec la même substance, moins d'amidon que dans l'analyse d'après notre méthode, ce qui provient de ce que, dans le premier cas, une portion de l'amidon transformée en glucose est détruite par l'action de l'acide.

Mais si nos nombres s'approchent de la vérité, si l'erreur de l'analyse n'est pas grande, il n'en est pas moins vrai qu'ils ne présentent pas la véritable teneur des grains en amidon, et cela pour les raisons suivantes :

1° Pour transformer les grains en dextrine et maltose, on est obligé d'employer une pression. Or, il est prouvé que, dans ces conditions, les substances ligneuses des grains se transforment partiellement en sucre ;

2° Le sucre lui-même est en partie détruit par l'action de la pression.

C'est ainsi que l'emploi de la pression tend, d'une part, à produire un surplus de sucre, et, d'autre part, à détruire une portion du sucre déjà formé. Ces deux tendances concourent à rendre inexacts les résultats de l'analyse. M. Merker a trouvé que, si on opère sur un liquide légèrement acidulé, la pression ne détruit pas le sucre. Ce fait, nous l'avons bien mis à profit dans notre méthode, et l'erreur qui provient de la destruction du sucre s'en trouve écartée. Mais il reste toujours l'autre source d'erreur, la production d'un surplus de sucre par l'action de la pression.

CONCLUSIONS.

I. — La marche de la transformation de l'amidon en sucre et dextrine n'est pas la même suivant que la saccharification est opérée à l'aide du malt ou à l'aide de l'acide. La saccharification par le malt est accompagnée d'un dédoublement de la molécule d'amidon en dextrine et maltose, tandis que la saccharification par l'acide se caractérise par la transformation de l'amidon en dextrine et de celle-ci en glucose.

II. — Les dextrines provenant de la saccharification de l'amidon par les deux moyens ne sont pas identiques. Les dextrines résultant de la saccharification par le malt sont polymériques, tandis que celles résultant de la saccharification par l'acide ne le sont pas.

III. — Toutes les dextrines ont toujours le même pouvoir rotatoire.

IV. — Dans la saccharification de l'amidon par l'acide, il se forme toujours du maltose. La quantité de maltose que l'on trouve dans les produits augmente à mesure que la saccharification s'avance. Même dans les phases bien avancées de la saccharification, il existe un rapport à peu près constant entre les quantités de glucose et de maltose formées. Ce rapport est de 34 à 38 de maltose pour 100 de glucose.

V. — Dans la saccharification de l'amidon par le malt, la formation du glucose n'est pas régulière. Dans les liquides à haute densité, il se forme presque toujours. Dans les

liquides à basse densité, il se forme dans les cas où l'infusion de malt employée est trouble.

VI. — La dextrine s'obtient à l'état pur, en détruisant le sucre par une fermentation lactique.

VII. — Pour l'analyse des produits de la saccharification de l'amidon, nous proposons une méthode qui consiste à détruire les sucres par l'ammoniaque et l'hypochlorite ds soude et à déterminer la dextrine d'après la déviation du liquide avant et après le traitement.

En terminant, nous croyons accomplir un devoir agréable pour nous en exprimant notre reconnaissance à notre ami M. Léon Cuisinier, successeur de Dubrunfaut, au laboratoire duquel nous avons commencé le présent travail; et à l'illustre chimiste, M. le professeur Schützenberger, qui a bien voulu mettre à notre disposition une place au laboratoire du Collège de France pour le compléter.

SUR LES HOMOLOGUES DE L'ANILINE ET LEUR SÉPARATION INDUSTRIELLE

Par le docteur O.-N. Witt (1).

(*Chemische Industrie*, 1887, p. 9.)

Avec la transformation de l'industrie des couleurs qui, de purement empirique qu'elle était, obtient aujourd'hui par des méthodes scientifiques, au lieu de produits informes et complexes, des substances cristallisées, individus chimiques bien définis, il est devenu indispensable de travailler avec des matières premières elles-mêmes mieux définies et pures. Pour n'en citer qu'un exemple, rappelons qu'il y a une quinzaine d'années seulement que l'aniline pure est devenue un article commercial; mais, il n'y a pas plus de dix ans, on se contentait encore de l'essayer par une simple distillation. Vers cette époque, on commença à en prendre également le poids spécifique, d'abord avec l'aréomètre, plus tard avec la balance de Westphal. Mais, tandis que pendant plusieurs années la plupart des fabricants se contentèrent d'une huile pour bleu d'un poids spécifique de 1.0262 (à 15°), aujourd'hui le poids le plus réduit toléré pour l'aniline pure est 1.0267.

Cette sévérité dans le choix des matières premières est d'ailleurs très justifiée depuis que l'on a observé que, dans le travail en grand, notamment, les réactions sont bien plus nettes et plus sûres lorsque l'on opère sur des substances bien pures que lorsque l'on travaille avec des produits contenant encore, en si petite quantité que ce soit, des substances étrangères. Ce n'est qu'en faisant usage de matières premières sans reproche que l'on est assuré des résultats attendus et que l'on évite les surprises, souvent désastreuses, quant au rendement et à la qualité des matières colorantes obtenues.

Les justes exigences des fabricants de couleur ont apporté par contre-coup, dans la marche des fabriques d'aniline, des modifications plus importantes qu'on ne l'eût cru d'abord. Jusqu'en 1880, les fabriques d'aniline, attachaient bien plus d'importance à la préparation des huiles pour rouge, qui se composent, comme l'on sait, principalement d'aniline mélangée à l'ortho et à la paratoluidine. On mettait en œuvre, presque exclusivement des benzines anglaises que l'on soumettait à un ou deux

---

(1) Quelques-uns de nos abonnés nous disent que nous donnons trop de place dans notre journal aux matières colorantes; mais qu'ils lisent donc attentivement ce mémoire de M. O. Witt et ils avoueront qu'il eût été vraiment fâcheux que nos industriels ne le connûssent pas en France. On sait, en effet, que le *Moniteur scientifique* est, parmi nos journaux, le seul représentant *un peu complet* de cette belle industrie.
Dr Q.

fractionnements dans l'appareil à colonne. On obtenait ainsi suffisamment de benzine dite pure pour répondre aux demandes d'aniline légère ou d'huile pour bleu, de densité 1.0262 à 1.0264; suivant l'importance des besoins, on nitrait plus ou moins de benzine dite à 90 pour 100 ou à 50 pour 100.

Les portions passant entre 90° et 120° étaient traitées pour la production d'huile pour rouge, après séparation d'une fraction passant vers 110° réservée pour la préparation des toluidines à ce moment encore peu demandées.

L'augmentation des besoins d'aniline légère, jointe aux exigences toujours plus grandes touchant la pureté de ce produit, ont modifié le système de fabrication à peu près comme suit :

Forcé de ne mettre en œuvre que de la benzine à 90 pour 100 dont le prix se maintenait toujours fort élevé, le fabricant d'aniline s'est appliqué :

1° A séparer la benzine contenue dans les fractions bouillant entre 90 et 105° en les soumettant à une distillation méthodique.

2° A tirer parti des benzines indigènes (allemandes) jusque-là délaissées et qui se montrèrent dans l'application d'un fractionnement bien plus pénible et moins net que les benzines d'origine anglaise.

Les anciens appareils à colonne ne suffisaient plus pour ces séparations délicates. L'un après l'autre, les fabricants remplacèrent, vers 1880, leurs anciennes installations et adoptèrent le déphlegmateur de Savalle, d'Aders et de Heckmann, à la vérité coûteux, mais incomparablement plus efficace tant au point de vue quantitatif qu'à celui de la pureté des fractions.

On reconnut bientôt que la benzine fournie par cet appareil, nitrée et réduite, fournit une huile légère dont le poids spécifique n'est jamais supérieur à 1,0265 et l'on se décida enfin au dernier pas : à soumettre à une seconde rectification les fractions de benzine dite pure.

La benzine doublement rectifiée présente tous les caractères de la benzine chimiquement pure, en négligeant la petite quantité de throphène qu'elle contient et qui disparaît à la nitrification. Elle fournit une aniline à point d'ébullition absolument constant et dont le poids spécifique n'est jamais inférieur à 1.0267.

Les progrès que nous venons de voir se réaliser dans la production de la benzine pure ne restèrent pas sans influencer les autres parties de la fabrication.

Les benzols auxquels on avait enlevé par ces traitements presque toute leur benzine fournissaient des huiles pour rouge à point d'ébullition trop élevé, à poids spécifique trop faible. En même temps, en raison du développement de la fabrication des couleurs azoïques, se produisit la demande toujours croissante de xylidine, un alcaloïde qu'il était difficile de se procurer auparavant, même en petite quantité et pour des usages scientifiques.

Le xylène cessa dès lors de représenter, dans les benzines lourdes des fabriques d'aniline et, dans les résidus vendus par les usines de caoutchouc, un *caput mortuum* sans valeur. Cet hydrocarbure devint un article demandé et apprécié, en vue duquel les fabricants d'anilines commencèrent à travailler également les benzols pauvres à 30 pour 100 de benzine. C'est ainsi qu'il advint que les soins et l'attention apportés d'abord uniquement à la purification des benzines légères furent appliqués aussi aux fractions plus lourdes et que les fabricants en vinrent, par un travail méthodique, à produire, à côté de la benzine, du toluène et du xylène absolument purs.

Dès ce moment, on put répondre à la demande en huiles pour rouge à l'aide de mélanges en proportions convenables d'aniline légère et de toluidines auxquels on joignait encore, lorsque le fabricant de couleurs exigeait des huiles à point d'ébullition élevé, de petites quantités de xylidine.

La fabrication des homologues de l'aniline mit en évidence un point jusqu'alors négligé; savoir que, si pour l'aniline, on atteint le but cherché, c'est-à-dire si l'on obtient un alcaloïde pur en soumettant à la nitratation un hydrocarbure suffisamment rectifié, il n'en est plus de même pour ses homologues, les toluidines et notamment les

xylidines. Ici, les hydrocarbures de la série des paraffines et des oléfines qui existent dans les benzols bruts suivent, en raison de la similitude de leurs points d'ébullition, les toluènes et les xylènes les mieux rectifiés ; il en résulte des inconvénients sensibles dans les opérations de transformation en alcaloïdes, sans compter que les produits mal définis, de nature résineuse, qui se forment aux dépens de ces carbures non aromatiques, se retrouvent dans les toluidines et les xylidines fabriquées ; de là, une nouvelle exigence de la part des fabricants de couleurs qui demandèrent des alcaloïdes se dissolvant sans trouble dans l'acide chlorydrique dilué.

En petit, il est facile d'obtenir ce résultat en faisant bouillir les hydrocarbures avec des fragments de sodium ; les impuretés se séparent à l'état de produits résineux.

Dans l'industrie, on atteint le même but en battant les hydrocarbures avec de l'acide nitro-sulfurique chaud qui détruit les composés de la série du thiophène et polymérise les oléfines. Après nitratation, on se débarrasse des paraffines au moyen d'un barbottage de vapeur d'eau ; il reste alors des hydrocarbures aromatiques nitrés qui se réduisent sans déchet et fournissent des bases répondant aux exigences les plus serrées.

Tous ces progrès, accomplis, dans le seul but de satisfaire les exigences des fabricants de couleurs, et qui ont bouleversé la marche classique des fabriques d'aniline, ont indirectement tourné au profit de ces dernières ; car il est constant que la nitratation et la réduction d'hydrocarbures purifiés conduit à des rendements bien supérieurs à ceux que l'on obtenait autrefois avec des mélanges complexes ; on put fixer aussi, d'une façon plus précise, les doses et les températures à employer dans la nitratation, pour atteindre un but déterminé, et nitrer à coup sûr, dans les conditions les plus favorables, la benzine, le toluène, les xylènes. La conséquence de toutes ces modifications fut la production des bases pures à meilleur marché que les mélanges de bases impures que l'on obtenait auparavant.

La séparation des hydrocarbures aromatiques a atteint aujourd'hui un degré de perfection qui, je crois, ne sera guère dépassé dans l'avenir. Les opérations qui permettent de transformer ces hydrocarbyres en alcaloïdes ont aussi subi d'importants perfectionnements ; mais ce n'est pas d'elles que nous prétendons traiter plus spécialement. Nous voulons nous borner à examiner ici un côté de cette question : « *la production d'alcaloïdes purs* ; » et nous ne parlerons maintenant que de la séparation des isomères homologues de l'aniline, les toluidines et les xylidines.

Conformément aux indications théoriques formulées par Kékulé sur la constitution de la benzine, ce carbure ne fournit qu'un seul mono-nitré et une seule mono-amine. En partant de benzine pure, on ne peut donc obtenir d'autre produit que de l'aniline également pure (1).

Il en est tout autrement avec les homologues de la benzine. A la nitratation, le toluène engendre trois isomères. Des trois nitrotoluènes — indiqués par la théorie et obtenus en effet dans l'expérience — l'un, le métanitrotoluène se produit en si faible proportion qu'il avait longtemps échappé à l'observation et que ce n'est que récemment qu'il a pu être caractérisé comme produit constant de la nitratation du toluène. Les deux autres isomères se produisent en quantités à peu près égales, avec, en général, une légère prédominance de l'orthodérivé.

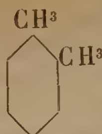
D'après Rosenstiehl, dont le dire est confirmé par la plupart des fabricants, mais dont les expériences me semblent personnellement devoir être reprises, car elles sont en désaccord avec ce que nous savons sur la nitratation de nombreux autres dérivés de la benzine, il se formerait d'autant plus d'orthodérivé que la température à laquelle on fait agir l'agent de nitratation sur l'hydrocarbure est plus élevée.

Les phénomènes sont encore plus complexes lorsqu'il s'agit du xylène. Là, en effet, l'on n'a pas affaire à un hydrocarbure unique ; les trois modifications du xylène se trouvent dans les benzines du goudron.

---

(1) Cette preposition passe naturellement sous silence les produits résultant de la polynitratation de la benzine.

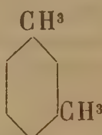
L'orthoxylène :



ne s'y rencontre qu'en faible et négligeable quantité.

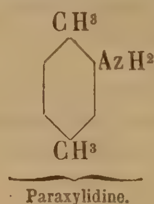
Le paraxylène :

dont Jacobsen, qui le premier s'est occupé de cette question, estimait la quantité à 6 pour 100 environ, formerait d'après des recherches plus récentes assez régulièrement un quart environ de la masse totale du xylène, les trois autres quarts étant formés par le métaxylène :

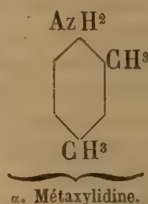


Des deux dernières modifications, la première ne peut engendrer qu'un seul dérivé mononitré tandis que la seconde peut en fournir trois et les fournit effectivement.

Le nitroxylène commercial, comme la xylidine qui en dérive, est formé en réalité de quatre isomères dont les deux plus importants en quantité sont la seule xylidine possible dérivée du paraxylène (environ 25 pour 100) et l'α métaxylidine, 1, 2, 4 (environ 70 pour 100).



Paraxylidine.



α. Métaxylidine.

La para et l'orthotoluidine d'une part, la para et la métaxylidine de l'autre, forment des couples dont les individus offrent les plus étroites analogies de propriétés physiques (poids spécifique, poids d'ébullition) et une grande ressemblance dans leurs dérivés chimiques simples (sels, acétyledérivés, etc.), et dont cependant les rôles, dans la formation de nombre de matières colorantes, sont très dissemblables sinon diamétralement opposés. Ce dernier ensemble de faits rend désirable une séparation que le premier contribue à rendre très difficile. Aussi voyons-nous les fabricants de couleur réclamer continuellement des alcaloïdes plus purs que les fabricants d'anilines sont encore aujourd'hui, malgré leur bonne volonté, dans l'impossibilité de fournir.

La séparation des nitrotoluènes et des toluidines qui en résultent est une tâche bien plus aisée que la séparation des dérivés des xylènes. Cela tient sans doute, pour une part, à ce que l'emploi des toluidines est plus ancien de plusieurs années que celui des xylidines. La demande de nitrotoluènes et de toluidines séparés est aussi plus importante.

Pour ne citer que quelques exemples de l'utilité des produits séparés, on sait que l'orthonitrotoluène peut substituer la nitrobenzine dans le procédé de fuchsine Coupier, tandis que le toluène paranitré est impropre à cet usage. Avec l'orthonitrotoluène on prépare une toluidine qui engendre de très précieuses matières colorantes azoïques

tandis que le dérivé correspondant du paranitrotoluène est sans valeur. D'une autre part, on obtient avec le paranitrotoluène un dérivé dinitré unique, tandis qu'en nitrant l'orthonitrotoluène, il se forme un mélange de deux isomères dinitrés, naturellement moins apprécié pour la préparation des couleurs. Avec le paranitrotoluène, on obtient un acide sulfonique dont le produit de réduction est appelé à jouer un certain rôle dans la fabrication des couleurs azoïques. Traité par le chlore, le même paranitrotoluène engendre dans certaines conditions le chlorure de benzyle paranitré avec lequel on prépare l'aldéhyde benzoïque paranitré et nombre d'autres composés intéressants pour le fabricant de couleurs, tandis que l'orthonitrotoluène ne réagit pas nettement à la chloruration et se décompose en partie ou fournit l'acide bichloranthranilique pour lequel on ne connaît point d'emploi.

Nous pouvons relever des faits analogues avec les toluidines. L'ortholuidine seule ou mélangée à l'aniline fournit par un traitement approprié une grande quantité d'une belle safranine bien soluble; tandis qu'en présence de paratoluidine on n'obtient en moindre quantité qu'une safranine peu soluble et peu appréciée des teinturiers (1).

L'orthotoluidine fournit à la sulfoconjugaison directe un acide copulé qui a de l'intérêt pour les couleurs azoïques.

L'amidoazotoluène dérivé de l'orthotoluidine engendre avec l'acide β naphtol α monosulfonique, l'une des plus belles couleurs genre crocéine.

Enfin l'orthotoluidine peut remplacer en partie l'aniline dans la teinture et l'impression des noirs d'aniline, tandis que l'isomère para ne conduit qu'à de mauvais résultats.

D'autre part, la paratoluidine joue un rôle capital dans la fabrication des fucshines. Oxydée avec de l'aniline, elle engendre la pararosaniline si intéressante pour la fabrication des bleus; en réagissant sur la rosaniline, elle donne naissance à un bleu particulier d'où l'on tire une couleur coton très appréciée. C'est avec la paratoluidine que l'on prépare l'orthoamidoazotoluène, prototype des composés orthoamidoazoïques d'où l'on tire la classe des *eurhodines*, couleurs fort intéressantes sinon pratiquement, du moins pour la théorie des pigments colorants. Enfin, la paratoluidine est l'agent d'où l'on dérive le plus aisément le paracrésol pur, composé dont l'éther méthylé et amidé présente un haut intérêt pour les couleurs azoïques.

Ces exemples, que l'on pourrait sans peine multiplier, suffisent à montrer combien offrirait d'intérêt une bonne méthode de séparation des nitrotoluènes et des toluidines.

Aujourd'hui, l'on se contente d'arriver à des séparations approximatives.

Des deux nitrotoluènes, l'un, l'orthodérivé bout à 223°, l'autre, le paranitrotoluène bout à 238°; le premier reste liquide à basse température; le second cristallise et fond à 54°. Lorsque l'on opère sur de petites quantités, au laboratoire, la meilleure séparation s'obtient par la distillation fractionnée, méthode qui a déjà été employée par Beilstein et Kuhlberg pour obtenir ces deux isomères à l'état de pureté. Les fractions qui passent en dernier lieu se concrètent en partie et le liquide séparé des cristaux est soumis à de nouveaux fractionnements.

En grand, cette méthode est impraticable. Déjà dans la distillation de petites quantités, dans des vaisseaux de verre, l'on observe une petite décomposition de substance qui s'accentue notablement dès que l'on opère dans des vases de métal; au lieu de produits purs, on n'obtient ainsi que des substances gâcheuses, brunes, dont on ne saurait rien tirer. Il faut noter aussi qu'une distillation fractionnée à température aussi élevée offrirait maints dangers dans la pratique.

---

(1) C'est à cause de cela que l'on emploie de préférence pour la safranine les échappés de fucshine, lesquels sont tout à fait exempts de paratoluidine.

(Je reproduis la note du texte même, tout en répétant ce que j'ai dit ici, à propos d'un travail de M. Schoop sur les cuites de fucshine : les échappés ne sont pas *tout à fait* exempts de paratoluidine; ils en contiennent en général moitié de l'alcaloïde initial.) (*Moniteur scientifique*, 1886, avril, p. 430.)

M. Gerber.

Le nitrotoluène industriel brut, liquide à la température ordinaire, laisse cristalliser une notable portion du paratritrotoluène qu'il contient, lorsqu'on le soumet à une température de 8° environ. On obtient ce résultat très aisément avec une machine à glace ou bien, si la quantité mise en œuvre n'est pas très importante, à l'aide d'un mélange réfrigérant. En passant la masse dans une essoreuse convenablement refroidie, on recueille une huile très enrichie en orthonitrotoluène.

On peut arriver à une purification plus avancée de ce dernier produit en mettant à profit une observation faite en 1882 par l'auteur de cette notice. Elle consiste dans la volatilité très différente des deux isomères par entraînement avec la vapeur d'eau à 100° centigrades. 1 kilogramme de vapeur d'eau dirigée au sein de nitrotoluène entraîne :

30 grammes d'orthonitrotoluène,
20 grammes de paranitrotoluène.

D'après cela, si l'on soumet à l'entraînement par la vapeur d'eau l'huile extraite de l'essoreuse, on obtient au début un nitrotoluène presque entièrement formé par l'isomère ortho ; il passe ensuite un mélange offrant à peu près la composition du produit initial et vers la fin une huile, qui, par le refroidissement, dépose de nouveau des cristaux. En alternant méthodiquement les cristallisations avec les distillations fractionnées à la vapeur d'eau, on arrive à une séparation peu dispendieuse et sans grandes pertes de produit, si l'on a soin de se servir toujours des mêmes eaux.

Dans le travail industriel, on se borne en général à séparer par refroidissement une partie du paranitrotoluène, à séparer ensuite par entraînement avec la vapeur d'eau une portion d'huile riche en orthonitrotoluène et l'on soumet directement à la réduction la portion intermédiaire, soit pour opérer une séparation ultérieure des alcaloïdes, soit pour les employer comme aniline pour rouge en y ajoutant une certaine proportion d'aniline légère.

Pour séparer les toluidines, on ne peut songer à la distillation fractionnée ; l'on sait combien il est difficile de séparer par ce moyen des bases homologues à pointe d'ébullition assez distincte comme l'aniline et les toluidines, par exemple ; mais, dans le cas particulier, il y a une impossibilité majeure résultant de la similitude des points d'ébullition des isomères (197° et 198°). L'entraînement avec la vapeur d'eau ne peut conduire à aucun résultat ; avec 1 kilogramme d'eau, il passe en effet :

Paratoluidine..	33 grammes.
Orthotoluidine..	34 —

Par le refroidissement direct de la toluidine brute, il ne se sépare que de très petites quantités de paratoluidine.

Par contre, on peut établir et l'on a décrit en effet toute une série de méthodes de séparation sur l'inégale tendance des deux isomères à former des sels.

Les méthodes de séparation imaginées par Rosenstiehl (1) avec l'acide oxalique en dissolution éthérée sont, même pour le laboratoire, d'une application trop difficile.

La méthode de Bindschedler, trop coûteuse pour le travail en grand, est cependant bien préférable ; elle consiste à séparer la paratoluidine à l'état d'oxalate de paratoluidine en ajoutant de l'acide oxalique à une dissolution de chlorhydrate de toluidines brutes (2).

Plus récemment, Léo Lewi (3) a proposé une méthode basée sur l'inégale activité de ces bases vis-à-vis de l'acide phosphorique. Ce procédé ne paraît pas avoir été appliqué dans l'industrie.

Le procédé suivant (4) m'a donné, dans le travail en grand, des résultats très satisfai-

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 17, p. 7.
(2) Bindschedler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 6, p. 448.
(3) *Ibid.*, t. 19, p. 1718.
(4) Proposé par A. Henninger. — Würtz, *Dictionnaire de chimie*, t. 3, p. 466.

sants. Il peut être recommandé, bien que les essais n'aient pas été poursuivis durant une campagne de fabrication régulière.

Il est basé sur ce fait que lorsque l'on traite un mélange des deux toluidines par une quantité insuffisante d'un acide quelconque, c'est la paratoluidine qui se trouve en majeure proportion fixée par l'acide. Si à une toluidine composée par exemple de parties égales des deux isomères, nous ajoutons une quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer la moitié de la base et que nous entraînions par un courant de vapeur d'eau l'alcaloïde non fixé, il distillera un mélange riche en orthotoluidine que l'on obtiendra suffisamment débarrassé d'isomère para pour l'usage industriel, en le soumettant à un second traitement semblable (1).

On n'obtient une toluidine réellement pure qu'en recristallisant plusieurs fois son nitrate peu soluble, comme l'a proposé Schad (2).

La solution aqueuse de sulfates d'où l'on a enlevé la toluidine non fixée, par entraînement au moyen de vapeur d'eau ou par décantation, est traitée ensuite par la chaux ou la soude : l'alcaloïde déplacé est isolé par entraînement ou décantation ; il cristallise déjà à la température ordinaire et plus complètement lorsque l'on y projette de la glace avec laquelle l'hydrate de paratoluidine est isomorphe. On turbine les cristaux obtenus, on les débarrasse par rectification de l'eau qu'ils contiennent et l'on obtient ainsi de la paratoluidine pure en grandes tables brillantes fondant à 45°.

Si nous passons aux dérivés nitrés et amidés du xylène, nous constatons tout d'abord que l'industrie des couleurs n'a encore aucun intérêt à posséder les xylènes séparés ni les nitroxylènes qui en dérivent. On ne connaît d'ailleurs aucune méthode qui permette cette séparation.

Il en est autrement pour les xylidines. Ici l'on a déjà constaté des différences essentielles dans la tenue des deux isomères pour la fabrication des couleurs. Tandis que la metayxlidine fournit les ponceaux pleins de feu que l'on sait, les dérivés correspondants de la paraxylidine sont jaunâtres et pâles.

D'une autre part, la paraxylidine méthylée dans le noyau engendre la pseudocumidine si intéressante pour l'industrie des couleurs azoïques. Dans les mêmes circonstances, la métaxylidine ne donne que la mésidine sans valeur.

Une méthode de séparation des deux bases me paraît en conséquence offrir beaucoup d'intérêt.

Dans les usines de matières colorantes, on obtient une séparation approximative au moyen des chlorhydrates. Un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique et de xylidine brute se concrète en un magma cristallin d'où l'on tire à l'essoreuse un chlorhydrate solide plus riche en métaxylidine et plus avantageux pour la fabrication des ponceaux que l'alcaloïde brut.

Le liquide mère traité par la chaux et un courant de vapeur d'eau fournit un produit qui, soumis à la méthylation dans le noyau, donne un alcaloïde riche en pseudocumidine solide.

On n'obtient par cette méthode, même répétée plusieurs fois, qu'une séparation approchée. Il en est de même avec la méthode préconisée par Staedel (3) basée sur l'emploi des bromhydrates et qui est industriellement trop coûteuse.

Au contraire, on arrive à un résultat complet par le procédé détourné que j'ai fait breveter en 1885 (4) qui repose sur les propriétés très dissemblables des acides sulfoniques dérivés des deux xylidines.

Le mélange à traiter (les xylidines commerciales contiennent environ 25 pour 100 de paraxylidine et 70 pour 100 de métaxylidine) est transformé au moyen d'acide sulfurique fumant, au bain-marie, en acides sulfoniques. On étend ensuite d'eau et, par le

(1) Cette méthode a été étudiée et appliquée également par Rosenstiehl, *Thèse inaugurale*, 1869.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 6, p. 1361.
(3) Staedel et Hoelz, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 18, p. 2919.
(4) D. R. P n° 34.854, récemment périmé.

refroidissement, l'acide copulé de la métaxylidine se sépare ; on le recueille sur filtre, on lave et l'on exprime.

La liqueur mère traitée par la chaux, puis par le carbonate de sodium, fournit une belle cristallisation en feuillets nacrés du sel sodique peu soluble de l'acide paraxylidine sulfonique.

L'on a donc les deux bases séparées, sous la forme d'acides sulfoniques. Pour régénérer les bases libres, il faut recourir à deux méthodes bien distinctes. Avec la paraxylidine, il suffit de distiller le sel à sec en présence d'un peu de chaux ; l'alcaloïde distille absolument pur, sans aucune altération et en quantité presque théorique.

Dans le cas de la métaxylidine, on ne peut procéder ainsi, le sel charbonnant beaucoup à la distillation sèche ; mais on la régénère nettement et sans perte en chauffant l'acide copulé avec 5 fois son poids d'acide chlorhydrique, sous pression vers 160-180°. La liqueur refroidie laisse déposer en prismes le chlorhydrate de métaxylidine.

On caractérise très bien la méta et la paraxylidine par leurs réactions avec les agents oxydants. La paraxylidine chauffée dans l'acide sulfurique dilué avec un peu de bichromate de potasse se transforme presque intégralement en phlorone (xyloquinone) que l'on reconnaît déjà bien à l'odeur. La métaxylidine pure ne fournit, dans ces conditions, aucune trace de phlorone. Les mélanges des deux xylidines produisent cette quinone en quantité correspondante à la proportion de la paraxylidine.

Une autre réaction différentielle est fournie par la chloroquinonimide. Un papier imprégné de ce corps produit au contact de paraxylidine en solution acétique une tache noire intense. La métaxylidine donne des taches rouges brunes, et un mélange des deux xylidines, des taches noires à bords auréolés de rouge. Ces taches ne se développent pas instantanément, mais seulement un quart d'heure ou une demi-heure après l'imprégnation.

Le motif pour lequel le procédé très net de séparation que l'on vient de lire n'a pas été appliqué jusqu'ici dans l'industrie, c'est que, d'une part, le traitement chlorhydrique sous pression est une opération très incommode dans la pratique et que, d'autre part, la chimie des couleurs n'a pas encore d'absolu besoin de xylidines tout à fait pures. Pour la fabrication des ponceaux, la métaxylidine extraite du chlorhydrate est presque aussi convenable, et elle revient dans tous les cas beaucoup moins cher.

En terminant, remarquons encore que la tendance bien accentuée de l'industrie est aujourd'hui de proscrire tous les mélanges, tous les produits non homogènes dont elle se contentait autrefois. Nous ne serions pas surpris que d'ici à peu d'années, elle réclame des xylènes, des nitroxylènes et des xylidines séparés et qu'elle trouve des méthodes pour atteindre ce but comme elle a déjà réclamé et obtenu la benzine, le toluène, l'aniline, les nitrotoluènes et les toluidines purs.

FABRICATION DES MATIÈRES COLORANTES DU GROUPE DE L'ÉOSINE

Par le docteur OTTO MUHLHAUSER.

(*Dingler's Journal*, t. 263, p. 49 et 99.)

La matière première qui sert de point de départ à la fabrication des matières colorantes du groupe de l'éosine est la *fluorescéine*, corps qui, par sa constitution, appartient au groupe du *triphénylméthane*. La fluorescéine elle-même n'est pas employée comme matière colorante, mais ses dérivés halogénés et nitrohalogénés constituent de superbes matières colorantes qui surpassent toutes les autres comme éclat et comme vivacité.

Industriellement, on prépare les dérivés suivants de la fluorescéine :

1) Fluorescéine tétrabromée;
2) Fluorescéine dibromée;
3) Éthylfluorescéine tétrabromée;
4) Fluorescéine dibromée et dinitrée;
5) Fluorescéine tétraiodée;
6) Fluorescéine diiodée.

Tous ces corps trouvent emploi dans l'industrie des matières colorantes à l'état de sels solubles de potasse, de soude et d'ammoniaque. Employés seuls ou mélangés, ils peuvent donner naissance aux nuances rouges les plus variées.

1) *Fluorescéine tétrabromée.* — Les sels de soude ou d'ammoniaque de la tétrabromofluorescéine se rencontrent dans le commerce à l'état de poudres rouge-brun ou rouges et sont vendus sous les noms de : *Eosine soluble à l'eau*, *Eosine B*, etc. Dans la pratique, pour obtenir la matière colorante, on emploie deux méthodes : on brome la fluorescéine soit dans l'alcool, soit dans l'eau. Les deux méthodes donnent des produits permettant de satisfaire aux exigences diverses du teinturier. Les cristaux rouge-grenat du sel de soude de la tétrabromofluorescéine sont vendus sous le nom de *Eosine A extra* et sont employés pour la teinture de la soie, tandis que les marques d'éosine indiquées plus haut trouvent surtout emploi dans la teinture du *papier* et la fabrication des *laques*.

2) La *dibromofluorescéine* se trouve dans le commerce sous le nom d'*Eosine orange*. C'est le sel de soude plus ou moins mélangé du sel de soude de la tétrabromofluorescéine.

3) L'*éthylfluorescéine tétrabromée* se vend à l'état de sel de potasse, sous forme de cristaux rouges à reflet vert. On donne à ce produit les noms de : *Eosine à l'alcool*, *Primerose à l'alcool*, *Rose J.-B. à l'alcool*. On l'obtient par bromuration de la fluorescéine dans l'alcool bouillant; l'éthylation s'effectue ainsi en même temps que la bromuration. L'éosine à l'alcool trouve un emploi important dans la *teinture de la soie*.

4) La *fluorescéine dibromée et dinitrée* s'obtient en grand par bromuration de la dinitrofluorescéine en solution alcoolique, ou bien par nitration de la tétrabromofluorescéine dans l'acide acétique, ou encore par nitration de l'éosine bibromée en solution aqueuse. Dans le commerce, le produit porte les noms de : *Ecarlate d'éosine*, *Rose des Alpes*, *Safrosine*, *Lutécienne*, *Daphnine*. Il est à l'état de sel alcalin. Les sels de soude et de potasse constituent une poudre brun noir, le sel d'ammoniaque une poudre rouge. Ces sels ne trouvent plus qu'un faible emploi dans la teinture de la laine; par contre, les sels colorés et présentant un bel aspect, comme le sel ammoniacal rouge ou comme le sel de soude neutre, à reflet vert mélangé à un diluant convenable, sont devenus un article d'exportation important pour la Chine.

5) La *tétraiodofluorescéine* se prépare par ioduration de la fluorescéine en solution aqueuse; ses sels alcalins ont, dans le commerce, les noms de : *Erythrosine B*, *Pyrosine B*, *Eosine iodée B*, *Dianthine B*. *Rose B à l'eau*, *Primerose soluble*, *Eosine bleuâtre*. Ces sels s'emploient dans la teinture de la *soie*, du *coton* et du *papier*.

6) La *diiodofluorescéine*, à l'état de sel de soude mélangé au même sel de la tétraiodofluorescéine, se vend sous les noms de : *Erythrosine G*, *Dianthine G*, etc.

La fabrication des dérivés de la fluorescéine comporte d'abord la préparation : A) de la fluorescéine; B) des éosines.

A) *Préparation de la fluorescéine.*

Dans une marmite émaillée placée sur un bain d'huile, on met 25 kilogrammes de résorcine et on chauffe le bain d'huile à environ 160°, de façon à faire fondre la résorcine. Quand ce résultat est atteint, on ajoute à la masse 17 kil. 5 d'anhydride phtalique,

en agitant; au bout de peu de temps, l'acide est dissous dans la résorcine. La marmite est alors recouverte d'une hotte en bois qui emmène à la cheminée les petites quantités d'acide phtalique qui se subliment et l'eau qui se dégage pendant la réaction. Celle-ci se produit dès que le liquide a été chauffé à 180° pendant 1 heure 1/2. Elle se manifeste par une vive ébullition et dure environ 40 minutes, pendant lesquelles on cesse d'agiter, parce que le produit tend déjà de lui-même à déborder. La masse s'est épaissie; elle forme alors une bouillie qu'il faut agiter de temps en temps avec une pelle, jusqu'à ce que la pâte se soit complètement desséchée. Il faut, pour cela, 24 à 30 heures de chauffe de 200° à 205°. On reconnaît que l'opération est terminée quand le produit se casse sous le choc du marteau.

Les précautions essentielles à observer pendant la cuite sont les suivantes : il ne faut employer que des matières premières pures, et la température doit être maintenue à 180° pendant la réaction; dans ces conditions, celle-ci s'effectue régulièrement. Pour éviter, le cas échéant, une trop haute élévation de température, ou bien on jette le feu, ou bien on le couvre de cendres. Si, pendant la réaction, la masse menace de déborder, on abaisse sa température en insufflant de l'air au moyen d'un soufflet. Le rendement en fluorescéine brute s'élève à 37 kil. 5.

Purification. — Dans une cuve, on dissout la fluorescéine brute, en la chauffant avec 500 litres d'eau et 50 kilogrammes d'une lessive de soude à 36° B; la liqueur a été amenée à 1000 litres. Après filtration au-dessus d'une autre cuve, on précipite la liqueur jaune rouge avec 90 kilogrammes d'acide chlorhydrique. La fluorescéine se dépose et on décante le liquide fluorescent qui surnage. On fait bouillir encore une fois avec 500 litres d'eau le dépôt qui s'est formé au fond de la cuve et on obtient une liqueur trouble jaune rouge; la plupart du temps, il suffit d'y ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique pour en précipiter complètement la fluorescéine. On laisse reposer, on décante de nouveau, on jette la fluorescéine sur un filtre, on laisse complètement égoutter et on sèche.

Cette dessiccation de la pâte de fluorescéine s'effectue dans des cuves émaillées plates, dont le fond a une superficie de 80 centimètres. On place 4 cuves semblables sur un bain-marie qu'on chauffe à une température d'environ 98°. La fluorescéine humide a été étalée en couches minces d'environ 5 millimètres d'épaisseur, et à cette température elle se réduit en une poudre fine qu'on passe au crible après la dessiccation. Le rendement est de 36 kilogrammes.

Dans le tableau suivant, on a réuni les quantités de produits employées et obtenues dans la fabrication en grand.

Résorcine.	Acide phtalique.	Fluorescéine brute.	Soude à 36° Baumé.	Acide chlorhydrique.	Rendement.
25	17,5	37,5	50	90	36,0
25	17,5	37,0	50	90	36,5
25	17,5	36,9	50	90	36,3

Une méthode qui conduit un peu plus rapidement au but, repose sur la condensation d'anhydride phtalique et de résorcine en présence de chlorure de zinc en poudre et anhydre. Dans ce cas, on se sert d'une marmite en fonte placée sur un bain d'huile dans laquelle on fait fondre 25 kilogrammes de résorcine et on ajoute 17 kilogrammes d'anhydride phtalique. Dès que ce dernier est dissous et que la température a atteint 185°, on ajoute rapidement 8 kilogrammes de chlorure de zinc en poudre et on ferme la marmite avec un couvercle dans le milieu duquel on a aménagé un trou. Par ce trou, on peut faire passer une barre de fer pour agiter. Sitôt qu'on a fermé la marmite, on agite pendant environ 5 minutes; la réaction se produit; elle se termine en quelques minutes et il devient inutile de continuer d'agiter parce que la masse s'épaissit considé-

rablement. On chauffe pendant environ 10 heures de 190 à 200°; puis on laisse refroidir. Le produit forme alors une masse cassante, noire à la surface, mais d'un beau brun à l'intérieur. On obtient 45 kil. 8 de produit brut.

La purification s'opère par dissolution de la fluorescéine brute dans une lessive caustique étendue, filtration, précipitation à l'acide chlorhydrique et élimination de l'acide minéral par ébullitions répétées avec de l'eau, suivies de décantation. Le rendement est de 36 kil. 5 de fluorescéine.

Résorcine.	Acide phtalique.	Zn Cl²	Produit brut.	Soude à 36° Baumé.	Acide H Cl	Rendement.
25	17	8,0	45,8	60	100	36,4
25	17	8,0	45,0	60	100	36,5
25	17	8,0	45,5	60	100	36,6

B). — Préparation des matières colorantes.

1) *Fluorescéine tétrabromée.*

Bromuration en solution aqueuse. — Dans une chaudière à double enveloppe en fonte, on mélange 60 kilogrammes d'une lessive de soude à 36° Baumé, avec 150 litres d'eau. Puis, dans ce liquide, on fait couler, au moyen d'un siphon, 32 kilogrammes de brome. Il se forme ainsi un mélange de bromure de sodium NaBr, de bromate $NaBrO^3$ et d'hypobromite NaBrO; au bout d'une demi-heure de chauffe, cette dernière combinaison se trouve transformée en bromure. Cette décomposition de l'hypobromite de soude est nécessaire, parce que, dans le traitement ultérieur à l'acide chlorhydrique, il donnerait un produit trop jaune.

Pendant ce temps, on a versé dans une deuxième chaudière à double enveloppe placée à côté de la première 16 kilogrammes de fluorescéine, 25 kilogrammes d'une lessive de soude à 36° Baumé et 150 litres d'eau. On chauffe et, au bout d'une demi-heure, la fluorescéine se trouve dissoute.

Après refroidissement, on verse les deux solutions dans une cuve; on agite énergiquement pour bien mélanger, et on ajoute immédiatement, en agitant toujours, 140 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité jaune de broméosine. On porte alors à l'ébullition par barbotage de vapeur. Sitôt que la masse bout, on remplit la cuve d'eau, on laisse reposer et on décante; puis on fait de nouveau bouillir le dépôt avec une nouvelle eau, et on répète cette opération deux fois. Enfin on filtre. Quand l'acide éosique a été ainsi débarrassé de l'acide chlorhydrique, on le fait sécher sur plaques sécheuses, comme il a été dit pour la fluorescéine. On obtient un rendement de 30 kilogrammes d'éosine tétrabromée.

Fluorescéine.	Lessive de soude à 36° Baumé.	Brome	Lessive de soude à 36° Baumé.	Acide chlorhydrique.	Rendement.
16	25	32	60	140	30,0
16	25	32	60	140	29,3
16	25	32	60	140	28,5

En vue de la préparation d'éosine B, on réunit deux opérations semblables, soit 60 kilogrammes d'acide éosique, qu'on solubilise par la soude alcoolique et qu'on fait cristalliser ensuite.

Pour solubiliser l'acide éosique, il faut d'abord déterminer par un essai quelle quantité de soude il faut prendre pour former le sel neutre d'éosine. Dans ce but, on prélève un échantillon de 50 grammes d'acide éosique et, dans un ballon d'un litre, on le traite par 175 grammes d'alcool à 96°; on fait bouillir. D'un autre côté, on prend un échan-

tillon de la lessive de soude à employer (1) et on en met 40 grammes dans un petit ballon.

Ce dernier, avec la soude, pèse, par exemple, 134 gr. 7. On fait couler goutte à goutte la lessive sodique dans la solution alcoolique bouillante d'acide éosique. Il se forme d'abord le sel acide rouge d'éosine, qui se précipite. On continue de verser goutte à goutte sans cesser de chauffer et d'agiter le ballon jusqu'à ce que le sel acide se soit dissous, c'est-à-dire transformé en sel neutre. On cesse d'ajouter de la soude quand la dernière trace d'éosinate acide de soude solide a disparu. La liqueur paraît alors rouge jaune; mais si on a versé plus de soude qu'il ne faut, elle est rouge noir. On reconnaît, du reste, exactement le moment précis de la saturation de la manière suivante : on plonge une baguette de verre dans la solution d'éosine et on la laisse sécher à l'air; on la plonge alors dans de l'eau distillée. Si l'éosine se dissout franchement en donnant une solution bien limpide, c'est que l'on a versé assez de soude; si, au contraire, il se forme autour de la baguette un nuage, c'est qu'il existe encore du sel acide et qu'on n'a pas encore ajouté assez d'alcali.

L'échantillon, exactement neutralisé et versé dans un verre d'eau, doit présenter un dichroïsme vert jaune; par contre, s'il y a un excès d'alcali, on observe une coloration vert sale avec dichroïsme vert brun. — On verse la solution d'éosine dans une soucoupe. Le bord de celle-ci doit paraître coloré en rouge jaune et non en brun. Dans le premier cas, l'échantillon est bien; dans le second, il contient un excès de soude. On laisse reposer une nuit le contenu de la soucoupe; il cristallise. On décante l'eau mère et, au fond du gâteau formé par les cristaux, on ne doit pas trouver de sel acide. On pèse de nouveau le petit ballon; on trouve 114 gr. 46; on a donc employé 20 gr. 24 de soude pour saturer 50 grammes d'acide éosique. On en déduit immédiatement la quantité de soude qu'il faudra employer en grand.

Cristallisation.— Dans une marmite en cuivre posée sur un bain-marie, on met 60 kilogrammes d'acide éosique et on ajoute 210 kilogrammes d'alcool, c'est-à-dire la quantité d'alcool nécessaire pour maintenir en solution le sel de soude formé après la neutralisation de l'acide éosique par la soude. C'est trois fois et demie la quantité d'alcool correspondant au poids de l'acide éosique libre. Il est bon de verser dans la chaudière de cuivre d'abord l'alcool, puis, en agitant, l'éosine, parce que celle-ci s'attache facilement au fond et ne se dissout que lentement dans l'alcool. On chauffe alors le bain-marie et on porte le contenu de la chaudière à 60°. Quand cette température est atteinte, on fait couler en 10 minutes, en agitant $(20,4 \times 60) : 50 = 24$ kil. 5 de lessive de soude. Il se forme d'abord du sel acide qui finit par se dissoudre. On verse alors la solution dans trois cuves en bois, contenant chacune 120 litres. A la surface du liquide, on dépose un couvercle en bois épais qu'on fait plonger d'un à deux centimètres dans l'alcool afin d'augmenter le plus possible la surface de cristallisation, et, d'autre part, pour diminuer la quantité des cristaux qui se formeront sur le fond. Les cristaux qui se déposent sur le couvercle et sur les parois constituent toujours un produit plus pur et plus beau que ceux du fond. Au bout de quelques heures, la cristallisation s'est déjà produite, surtout sur le couvercle.

On laisse reposer les cuves pendant 2 à 3 jours en lieu frais, et, au bout de ce temps, la cristallisation est terminée. On enlève les couvercles, on décante l'eau mère, on réunit tous les cristaux des couvercles et des parois et on les met sur un filtre; sur un autre filtre, on met ceux des fonds. Les cristaux égouttés sont alors séchés sur plaques dans une étuve à 60°, pendant 3 jours. Après dessiccation, on réunit les cristaux et on les moud. Le rendement s'élève à 57 kilogrammes. La poudre brun rouge ainsi obtenue est vendue dans le commerce sous le nom d'éosine B.

---

(1) On prépare la lessive de soude avec une partie d'hydrate de soude et deux parties d'eau. Elle marque donc 40° Baumé.

Eosine.	Alcool.	Soude.	Eosine B.
60	210	24,5	57,5
59	206	24,0	57,5
55	193	22,0	55,0

L'eau mère provenant de la cristallisation de l'éosine B est soumise à la distillation, de façon à régénérer de l'alcool à 96°. La matière colorante qu'elle retenait en dissolution est inutilisable.

Bromuration en solution alcoolique. — La bromuration de la fluorescéine s'opère dans trois chaudières émaillées, dans chacune desquelles on met 10 kilogrammes de fluorescéine et 80 kilogrammes d'alcool à 96°. On y fait arriver d'un vase à robinet 24 kilogrammes de brome par filets minces et en agitant toujours. Le tuyau d'arrivée plonge un peu dans l'alcool. Celui-ci s'échauffe considérablement; en été, il faut même refroidir extérieurement. La bromuration dure environ 15 minutes; quand elle est terminée, on agite encore quelque temps et on couvre les chaudières. On les abandonne à elles-mêmes pendant 4 jours; mais on agite la masse trois fois par jour pour que l'acide éosique se sépare complètement. Pendant la bromuration, on observe les phénomènes suivants : quand la moitié du brome a été versée, la liqueur, qui était d'abord brun rouge, prend une coloration brun noir; il s'est formé de la fluorescéine dibromée qui est très soluble dans l'alcool. A la suite d'une nouvelle addition de brome, le dérivé tétrabromé se précipite alors sous forme de masse cristalline rouge. Au bout des quatre jours de repos, on décante l'alcool au moyen d'un siphon et on soumet le précipité rouge à deux lavages à l'alcool.

Dans ce but, on verse dans chacune des trois chaudières 40 kilogrammes d'alcool, on agite énergiquement, on laisse reposer un jour et on décante l'alcool de lavage. On fait un deuxième lavage de la même façon. Le précipité rouge qui s'est déposé au fond des chaudières est rassemblé sur filtre et, après égouttage, pressé. Les gâteaux sortant de la presse sont concassés et étendus sur des toiles de coton fixées sur des châssis en bois qu'on porte à l'étuve. Le séchage de l'acide éosique dure 2 jours. Le rendement est de 50 kilogrammes.

La transformation de la fluorescéine tétrabromée en *éosine A extra* s'effectue par cristallisation, d'après la méthode indiquée plus haut. Seulement, après leur dessiccation, les cristaux ne sont pas moulus; on se contente de concasser les plus gros en fragments de la grosseur d'une noix, et c'est sous cette forme que le produit est mis dans le commerce. Le rendement s'élève à 50 kilogrammes.

Fluorescéine.	Alcool.	Brome.	Alcool de lavage.	Rendement en acide éosique.	Soude.	Alcool.	Eosine A extra.
10	80	24	80				
10	80	24	80	50	20	175	50
10	88	24	80				

Pour préparer l'*éosine B* à nuance *rouge*, on prend 30 kilogrammes de fluorescéine tétrabromée obtenue par le procédé à l'alcool et finement pulvérisée. La solubilisation de l'éosine s'effectue dans un coffre vertical, en bois, muni d'une porte pouvant fermer exactement. Dans ce coffre sont disposés trente tiroirs semblables formés par des châssis de 3 centimètres de haut. Le fond de ces tiroirs est constitué par une toile d'une surface de 0 mèt. c. 6. Entre deux tiroirs, il y a verticalement un intervalle de 3 centimètres. La surface utilisable dans le coffre est donc de 18 mètres carrés. Sur chaque tiroir, on étale le plus régulièrement possible environ 1 kilogramme d'acide éosique, puis on ferme le coffre. Celui-ci est en communication avec un appareil à dégagement d'ammoniaque et deux appareils à dessécher le gaz. L'ammoniaque entre dans le coffre par la partie inférieure, puis traverse de bas en haut toutes les couches d'éosine; l'acide

éosique absorbe le gaz, se sature et se transforme en sel neutre d'ammoniaque suivant l'équation :

$$C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5} + 2\ AzH^{3} = C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5}(AzH^{4})^{2}.$$

En deux heures, tout l'acide éosique est transformé en sel neutre. Pour s'assurer que la salification est terminée, on prend, par une ouverture pratiquée dans la porte du coffre, des tâtes dans différents tiroirs. Si elles forment dans l'eau distillée une solution limpide, on interrompt l'opération. On laisse alors dégager l'excès d'ammoniaque par un tuyau en fer posé sur le coffre et qui se rend à la cheminée. Le rendement est de 31 kil. 8 d'éosine B :

Acide éosique.	Sel ammoniac.	Chaux.	Eosine B.
30	15	30	31,8
29,5	15	30	31,4

Traitement des résidus.

Traitement de l'alcool provenant de la bromuration. — L'alcool provenant d'une opération de bromuration est versé dans une marmite émaillée. Cette liqueur alcoolique contient encore de l'acide éosique libre, des résines, de l'acide bromhydrique et un peu de bromure d'éthyle.

Pour séparer l'éosine de l'alcool, on fait couler dans la solution, par filets minces et en agitant continuellement, une quantité d'eau égale environ au tiers du volume du liquide alcoolique. Il faut éviter de verser une plus grande quantité d'eau, parce qu'avec l'éosine on précipiterait les résines, ce qu'il faut éviter. L'éosine libre qui se sépare ainsi par addition d'eau va se déposer au fond de la chaudière. Quand la précipitation est terminée, on décante l'eau alcoolique et on filtre. Le résidu sur filtre est lavé encore deux fois avec de l'eau dans un récipient convenable. Si, après le deuxième lavage, le produit a l'aspect sablonneux, on le fait égoutter sur filtre, on le presse et on le sèche. Si, au contraire, il paraît résineux, il est nécessaire de faire un nouveau lavage à l'alcool qui entraîne les résines. — On rassemble les résidus d'éosine ainsi obtenus provenant de plusieurs opérations, de façon à en réunir 60 kilogrammes. On les lave encore une ou deux fois à l'alcool, suivant la pureté du produit. Pour 1 kilogramme de résidu, il faut 2 kilogrammes d'alcool. Dans ces lavages de l'éosine, il faut avoir soin de la verser dans l'alcool peu à peu et en agitant. Si on la verse en une fois, elle s'agglomère et les grumeaux ne se lavent pas.

L'éosine, après cette opération, est assez pure; on filtre, on presse et on sèche. Par cristallisation, on peut en retirer une matière colorante très belle et très pure. On détermine la quantité de soude nécessaire pour la solubilisation et on fait cristalliser dans l'alcool, comme il a été décrit plus haut. Mais comme le produit contient encore un grand nombre d'impuretés, les cristaux ne sont pas beaux. On dissout dans l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre, on sèche et on fait de nouveau cristalliser. On obtient ainsi un produit qui, ordinairement, possède les propriétés de l'éosine B.

Dans le traitement des eaux alcooliques bromées, on obtient donc de l'éosine B, de l'alcool étendu provenant de la bromuration, de l'alcool de lavage et des eaux mères de première et de deuxième cristallisation. On réunit les liqueurs alcooliques et on les distille.

Traitement des eaux mères d'éosine A extra. — Les liqueurs mères de cristallisation sont distillées à part et on fait sécher le résidu. On réunit toujours environ 60 kilogrammes de ces résidus. On les dissout dans l'eau et on précipite l'éosine par l'acide chlorhydrique. L'acide éosique séché est alors soumis aux traitements décrits plus haut, lavage, solubilisation par la soude alcoolique, cristallisation.

Le tableau ci-joint (p. 555) résume les opérations effectuées pour la *transformation de la fluorescéine en éosine* et le *traitement des résidus alcooliques* obtenus.

BROMATION.

Matière	Traitement	Produit					
Acide éosique		Eosine A extra	......	......	......	......	Eosine A extra.
Acide éosique — Liqueur mère distillée		Alcool (90 pour 100 neutre)	Alcool 90 p. 100				
Acide éosique — Liqueur mère distillée — Eosinate de soude brut précipité par H Cl		Alcol de lavage (90 pour 100)	......	Alcool de lavage 90 p. 100			
Acide éosique — Liqueur mère distillée — Eosinate de soude brut précipité par H Cl — Eosine brute cristallisée avec Na O H alcoolique		Eau mère	......	......	Alcool des eaux mères 85 p. 100		
Acide éosique — Liqueur mère distillée — Eosinate de soude brut précipité par H Cl — Eosine brute cristallisée avec Na O H alcoolique	Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé avec Na O H alcoolique	Eau mère, 85 p. 100.	......	......	Id.		
		Eosine B.	......	......	......	Eosine B	
Alcool de bromuration		Alcool acide	Alcool acide.				
Alcool de bromuration — Eosine brute lavée à l'alcool		Alcool de lavage	......	Alcool de lavage 90 p. 100			
Alcool de bromuration — Eosine brute lavée à l'alcool — Eosine brute cristallisée avec Na O H alcoolique		Eau mère	......	......	Alcool des eaux mères 85 p. 100		
Alcool de bromuration — Eosine brute lavée à l'alcool — Eosine brute cristallisée avec Na O H alcoolique	Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé avec Na O H alcoolique	Eau mère.	......	......	Id.		
		Eosine B.	......	......	......	Eosine B	
Alcool de lavage			......	Alcool de lavage 90 p. 100			
PRODUITS			Alcool acide.	Alcool de lavage 90 p. 100	Alcool des eaux mères 85 p. 100	Eosine B	Eosine A extra.

2) *Fluorescéine dibromée.*

On met 10 kilogrammes de fluorescéine en suspension dans 80 kilogrammes d'alcool et on traite, comme il est dit plus haut, par 12 kilogrammes de brome. La fluorescéine se transforme en dérivé dibromé et se dissout. Après refroidissement, la dibromofluorescéine est précipitée par 100 litres d'eau et on décante l'alcool étendu qui a servi à la bromuration. Le produit se présente sous forme de résine. On le lave dans une cuve en bois avec de l'eau et on dissout dans 200 litres d'eau et 20 kilogrammes d'une lessive de soude à 36° Baumé; après refroidissement, on précipite avec 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité pulvérulent qu'on débarrasse de l'acide, qu'on filtre et qu'on sèche. Le rendement est de 15 kil. 4.

Éosine orange. — On détermine d'abord, par un essai au laboratoire, la quantité de lessive de soude nécessaire pour salifier l'acide éosique. On met alors ce dernier en suspension dans 150 litres d'eau distillée bouillante, on ajoute la quantité de soude calculée et on évapore jusqu'à consistance épaisse. On sèche alors complètement la masse sur plaques à la chambre chaude. Rendement : 17 kilogrammes.

Fluorescéine.	Alcool 96°	Brome.	Lessive de soude, 36°.	Acide H Cl	Acide éosique.	Lessive de soude, 36°.	Eosine orange.
10	80	12	20	40	15,4	8,7	17

3) *Éthylfluorescéine tétrabromée.*

Bromuration. — Dans une chaudière émaillée munie d'une chemise de vapeur et d'un agitateur également émaillé, on verse en agitant 80 kilogrammes d'alcool à 96° et

20 kilogrammes de fluorescéine. La chaudière est en communication avec un réfrigérant ascendant. Quand les produits sont introduits, on ferme et on chauffe. On fait arriver de la vapeur dans la double enveloppe jusqu'à ébullition de l'alcool, ce qu'on reconnaît en touchant le tuyau qui fait communiquer la chaudière avec le réfrigérant. Quand il est chaud, c'est que l'alcool bout.

Pendant ce temps, on a mis dans un grand flacon en verre muni d'un robinet 13 kilogrammes de brome, et ce flacon est placé au-dessus du réfrigérant. Quand l'alcool est arrivé à l'ébullition, on ouvre le robinet du flacon et on fait couler le brome dans l'appareil par un tuyau en verre plongeant légèrement dans l'alcool. L'appareil ne communique avec l'extérieur que par le serpentin en plomb. On fait ainsi couler le contenu de quatre flacons de 13 kilogrammes de brome en 50 minutes. On ferme alors la chaudière aussi rapidement que possible au moyen de deux robinets, dont l'un se trouve avant l'entrée du tuyau à arrivée de brome, et dont l'autre laisse revenir les vapeurs d'alcool condensées dans le serpentin. Sans cesser d'agiter, on chauffe l'appareil à environ 1 atmosphère 5 de pression; quand cette pression est atteinte, on arrête la vapeur et on maintient la pression pendant trois heures en faisant arriver de temps en temps de la vapeur dans la double enveloppe. Après refroidissement complet, on enlève le couvercle de la chaudière. On siphonne l'alcool, et le résidu qui s'est déposé au fond de l'appareil est jeté sur un filtre en amiante.

L'éosine obtenue possède sous cet état une couleur noire, noir verdâtre ou brune. En bromant ainsi à l'ébullition, on obtient surtout de l'éthylfluorescéine tétrabromée et seulement un peu de fluorescéine tétrabromée. Comme produit secondaire, il y a de l'alcool contenant du bromure d'éthyle, et cet alcool sera traité pour l'obtention d'éosine B.

Lavages. — Après égouttage de l'acide éosique sur le filtre d'amiante, on le presse et on le met dans une chaudière émaillée, munie d'un agitateur en bois, où on le brasse avec 100 kilogrammes d'alcool; on laisse reposer, on filtre et on presse. Le résidu sur filtre est lavé encore une fois avec 100 kilogrammes d'eau. L'acide éosique forme alors une poudre brune humide. On filtre, on presse et on fait sécher sur toiles à l'étuve. Le rendement est de 27 kilogrammes d'acide éosique. Le tableau suivant montre les meilleurs et les plus faibles rendements obtenus ainsi :

Fluorescéine.	Alcool.	Brome.	Rendement.
20	80	52	27,0
20	80	52	29,2
20	80	52	31,0

Eosine à l'alcool. — Pour débarrasser, d'une part, l'acide éosique du corps qui l'accompagne, et, d'autre part, pour le rendre soluble à l'alcool, on le fait cristalliser dans une solution alcoolique de potasse. L'éosine soluble dans l'eau reste en solution dans la liqueur mère, tandis que l'éosine à l'alcool cristallise dans l'alcool à 30 pour 100.

Avant tout, il faut déterminer au laboratoire quelle quantité de lessive de potasse il faudra employer pour la neutralisation de l'acide. Dans ce but, on prend 50 grammes d'acide éosique, on les met dans un ballon en verre avec 125 grammes d'eau et 75 grammes d'alcool, et on fait bouillir. Dans ce mélange bouillant, on verse alors, au moyen d'une burette, de la lessive caustique, jusqu'à ce que toute la poudre rouge ait disparu et qu'on n'aperçoive plus au fond du ballon que de petits cristaux verts, brillants. Du nombre de grammes de lessive de potasse (1 partie KHO et 2 parties H^2O) employés on déduit la quantité de lessive nécessaire à la neutralisation de tout le produit.

Pour transformer l'acide éthyléosique en sel de potasse, on verse dans une chaudière émaillée, à double enveloppe, munie d'un réfrigérant à reflux, 2.5 parties d'eau et 1.5 partie d'alcool. Puis on ajoute, en agitant, 1 partie d'acide éosique. On ferme le couvercle et on chauffe à l'ébullition. Dans la masse bouillante, on fait alors couler par le serpentin réfrigérant, et par filets minces, la quantité calculée de lessive de potasse chauffée à 80°. Il faut, pendant cette opération, agiter continuellement, et on agite

encore pendant 15 minutes après qu'elle est terminée. Au bout de trois jours, on ouvre l'appareil. On décante l'eau mère, on filtre le résidu, on presse les cristaux pour les débarrasser complètement de l'eau mère, on lave encore une fois les gâteaux à l'eau bouillante, on filtre, on presse de nouveau et on sèche sur plaques sécheuses émaillées. Rendement : 25 kil. 3 d'éosine à l'alcool.

Acide éthyléosique.	Alcool.	Eau.	Lessive de potasse.	Eosine à l'alcoole.
—	—	—	—	—
27,0	40,5	67,5	10,26	25,3
29,5	44,0	73,5	11,40	28,0

Traitement des résidus de l'éosine à l'alcool. — L'alcool provenant de la bromuration est versé dans une chaudière émaillée, et là on l'additionne de son volume d'eau froide qu'on fait couler par filets minces et en agitant. Il se précipite de la fluorescéine tétrabromée sous forme de poudre rouge. On laisse reposer, on filtre, on lave complètement l'éosine avec de l'eau, on filtre de nouveau, on presse et on sèche. On termine le traitement comme il a été décrit pour les résidus d'éosine A, par lavage à l'alcool et deux cristallisations du sel de soude dans l'alcool.

On laisse reposer les eaux mères des cristaux pendant environ huit jours; il se précipite alors encore environ 2 kilogrammes de cristaux, qu'on traite toujours avec l'opération suivante. Les dernières eaux mères ainsi obtenues sont alors envoyées à l'appareil à distillation. Après la distillation, on reprend les résidus, on les dissout dans l'eau et on verse de l'acide chlorhydrique dans cette solution. Il se précipite de l'acide éosique libre assez pur. On filtre, on lave, on presse et on sèche les gâteaux. Le tableau ci-joint résume la *transformation de la fluorescéine en éosine à l'alcool* et le *traitement des résidus de cette transformation.*

BROMURATION A L'ÉBULLITION.

Acide éosique	Eosine à l'alcool				Eosine à l'alcool.				
	Eau mère distillée	Alcool			......	Alcool.			
		Eosinate de potasse brut précipité par H Cl	Alcool de lavage		......	......	Alcool de lavage 90 p. 100		
			Eosine brute cristallisée dans la soude alcoolique	Eau mère	......	......	......	Alcool des eaux mères 85 p. 100	
				Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé dans la soude alcoolique : Eau mère.	......	......	......	Id.	
				Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé dans la soude alcoolique : Eosine B.	......	......	......	......	Eosine B
Alcool de bromuration	Alcool acide				......	Alcool acide.			
	Eosine brute lavée à l'alcool.	Alcool de lavage			......	......	Alcool de lavage 90 p. 100		
		Eosine brute cristallisée dans la soude alcoolique	Eau mère		......	......	......	85 p. 100	
			Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé dans la soude alcoolique : Eau mère.		......	......	......	Id.	
			Eosinate de soude brut précipité par H Cl et cristallisé dans la soude alcoolique : Eosine B.		......	......	......	......	Eosine B
Alcool de lavage					......	......	Alcool de lavage 90 p. 100		
Produits					Eosine à l'alcool.	Alcool acide.	Alcool de lavage 90 p. 100	Alcool des eaux mères. 85 p. 100	Eosine B

Distillation des liqueurs alcooliques. — On procède différemment, suivant que les liqueurs alcooliques sont acides ou neutres. Les premières (alcool de bromuration et alcool de lavage) sont versées dans un monte-jus plombé où on les neutralise avec un lait de chaux et, de là, on les envoie dans un appareil à colonne où on rectifie. Les liqueurs alcooliques à réaction alcaline ou neutre (les eaux mères et les alcools simplement étendus d'eau) sont rectifiées à part et, dans les deux cas, transformées en alcool à 96° ou 97°.

Le résidu qu'on obtient dans le traitement des alcools acides est versé dans un monte-jus. Là, on l'étend d'une quantité d'eau suffisante et on l'envoie au filtre-presse. La liqueur filtrée est traitée pour la régénération du brome. Le résidu sur filtre est jeté. Il en est de même des boues colorées qu'on obtient dans la distillation des liqueurs alcooliques alcalines.

4) *Fluorescéine dinitrée et dibromée.*

Bromuration de la dinitrofluorescéine en solution alcoolique (nitrobromuration de la fluorescéine dans l'alcool). — On a cinq chaudières émaillées dans chacune desquelles on mélange, en agitant, 60 kilogrammes d'alcool à 96° et 7 kilogrammes de fluorescéine en poudre. On ajoute alors, peu à peu, en continuant d'agiter, 7 kilogrammes d'acide nitrique à 40° Baumé et en même temps 7 kil. 25 de brome, qu'on fait couler des flacons au moyen d'un siphon. Il se précipite de la fluorescéine dibromée et dinitrée qui est peu soluble dans l'alcool. On laisse reposer jusqu'au lendemain. On siphonne alors le liquide noir et on lave le précipité une fois avec 30 kilogrammes d'alcool. On filtre; on laisse égoutter le précipité, puis on le jette dans une cuve en bois où on le fait bouillir avec de l'eau; on laisse reposer, on décante, et on répète ce traitement jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à se colorer légèrement. On est alors assuré que tout l'acide a disparu. La pâte est étalée en couches minces sur des bassines émaillées et on sèche au bain-marie. — Rendement : 63 kilogrammes.

Fluorescéine.	Alcool.	Acide nitrique.	Brome.	Alcool de lavage.	Dibromo-dinitro-fluorescéine.
35	300	35	36,25	150	63,0
35	300	35	36,25	160	62,2
35	300	35	36,25	150	60,5

Nitration dans l'acide acétique. — Dans une marmite émaillée posée sur un bain-marie, on met 30 kilogrammes d'éosine bromée. (Suivant qu'on veut obtenir un produit plus ou moins fin, on prend de l'éosine préparée en milieu alcoolique ou en solution aqueuse.) On ajoute 25 kilogrammes d'acide acétique, et on agite le tout de façon à en former une pâte. On verse alors, en agitant toujours, 4 kilogrammes de nitrate de soude finement moulu. A ce moment, on couvre la marmite et on chauffe le bain-marie. La réaction commence à se produire entre 70 et 80° et il se dégage de petites quantités d'acide nitreux et d'acide acétique. En agitant continuellement, on répartit également la température dans toute la masse. Au bout d'environ 6 à 8 heures de chauffe, la masse rouge est devenue couleur chair et la réaction est terminée. On suit le cours de l'opération en prenant des tâtes et on l'interrompt quand un échantillon, dissous dans l'ammoniaque, produit une tache d'un ton bleuâtre sur un morceau de papier à filtrer.

On laisse réfroidir la masse; puis on la verse dans une cuve en bois où on la fait bouillir avec 500 litres d'eau. Après environ 10 minutes d'ébullition, on laisse reposer et on décante. Le résidu qui s'est déposé est débarrassé de l'acide comme il a été décrit plus haut. Le produit constitue alors une pâte fine, couleur chair qu'on étale en couches minces sur des plaques émaillées et on sèche au bain-marie. Rendement : 29 kil. 5.

Broméosine.	Acide acétique.	Nitrate de soude (1).	Rendement en acide libre.
—	—	—	—
30,0	25	4	29,5
29,5	25	4	29,0
29,0	25	4	28,0

Nitration en solution aqueuse : — Dans une marmite à double enveloppe on dissout 10 kilogrammes de fluorescéine dans 200 litres d'eau et 13 kilogrammes d'une lessive caustique à 36° Baumé. Dans une autre marmite semblable placée à côté de la première, on verse 20 kilogrammes de la lessive caustique et 50 kilogrammes d'eau et on coule dans ce mélange 12 kilogrammes de brome. On chauffe alors jusqu'à décomposition de l'hypobromite de soude. Après complet refroidissement, on verse la solution de fluorescéine et la solution de brome dans une marmite émaillée placée sur un bain-marie; on agite et on additionne de 60 kilogrammes d'acide sulfurique. Il se forme un précipité jaune de broméosine. On fait alors couler, en agitant toujours, 30 kilogrammes d'acide nitrique à 40° Baumé. Cette addition d'acide doit être faite lentement et en refroidissant. Quand elle est terminée, on chauffe immédiatement le bain-marie. On chauffe pendant cinq à six heures, en agitant de temps en temps. L'éosine jaune-rouge se transforme en nitrobroméosine couleur chair. Le produit est, comme plus haut, versé dans une cuve en bois où on le fait bouillir avec de l'eau. Quand il est débarrassé de l'acide, on filtre une dernière fois et on l'étend sur des plaques émaillées qu'on chauffe au bain-marie. Le rendement est de 19 kil. 5.

Fluorescéine.	Soude.	Brome.	Soude à 36° Baumé.	Acide sulfurique.	Acide nitrique.	Rendement en éosine.
—	—	—	—	—	—	—
10	13	12	20	60	30	19,5
10	13	12	20	60	30	20,0
10	13	12	20	60	30	19,0

Préparation des sels.

Pour solubiliser la fluorescéine dibromée et dinitrée, on peut procéder de différentes façons : on fait passer un courant de gaz ammoniac sur le prodnit sec, finement pulvérisé, comme il a déjà été décrit plus haut; on peut aussi ajouter une lessive de soude à l'acide bromonitré en suspension dans l'eau bouillante; enfin on peut aussi former une pâte avec l'acide et de l'eau chaude et la traiter par du carbonate de potasse. On obtient ainsi les sels d'ammoniaque, de soude et de potasse. Les trois procédés présentent chacun de petites difficultés dans la pratique.

La *préparation du sel d'ammoniaque* de la nitrobromofluorescéine s'effectue de la même façon que pour la fluorescéine tétrabromée. On emploie le même appareil et on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec. On met en œuvre 30 kilogrmmes d'acide éosique obtenu par l'une des deux premières méthodes décrites plus haut. Le rendement est de 31 kil. 9.

Acide éosique.	Sel ammoniac.	Chaux.	Rendement.
—	—	—	—
30	15	30	31,9
30	15	30	31,8

Comme c'est la bromuration dans l'alcool ou dans l'acide acétique qui donne les produits les plus purs, se sont ces derniers qu'il faut employer de préférence dans la méthode à l'ammoniaque.

(1) La quantité de nitrate à employer dépend du ton qu'on veut obtenir.

Préparation du sel de soude. — On prend 30 kilogrammes d'acide éosique obtenu par l'une des trois méthodes décrites; on les met en suspension dans 200 litres d'eau dans une marmite émaillée à double enveloppe et on chauffe à environ 90°. On remue le mélange de façon à obtenir une masse homogène et on y fait couler par filets minces de la lessive de soude caustique. On ne verse pas assez de cette dernière pour arriver à la neutralisation complète. Cette saturation insuffisante permet de séparer l'éosine pure des matières colorantes impures qui se sont formées en même temps dans la nitratation et qui sont insolubles si l'on ajoute une quantité de soude insuffisante.

Pour se rendre compte de la façon dont les acides libres se dissolvent, on prend, au moyen d'une baguette de verre un échantillon du produit et on en verse une goutte sur un morceau de papier à filtrer. La goutte de liquide abandonne un résidu solide pulvérulent. L'aspect de ce résidu permet à l'expérimentateur exercé de reconnaître le degré de pureté du produit.

La liqueur rouge foncé, qui contient peu de résidu, est versée dans une cuve en bois où on la laisse reposer. Au bout de deux jours on décante, on filtre et on sèche sur plaques sécheuses. Rendement : 29 kil. 5 d'écarlate.

Acide éosique.	Lessive de soude caustique à 36° Baumé.	Eosine. écarlate.
30	14,5	29,5
30	13,5	30,0

La *préparation du sel de potasse* peut s'effectuer de la même façon que celle du sel de soude au moyen d'une lessive de potasse caustique; ordinairement, on préfère cependant transformer l'acide éasique en éosinate de potasse au moyen de carbonate de potasse. Dans ce cas, on ajoute le carbonate, avec précaution, et par petites quantités, à la solution bouillante d'acide éasique. Le reste du traitement, la prise de tâtes, s'effectuent comme pour la préparation du sel de soude. Le rendement s'élève à 30 kilogrammes.

5) *Fluorescéine tétraiodée.*

Erythrosine B. — La *ioduration* de la fluorescéine s'opère de la même façon que la bromuration, avec cette seule différence que dans le cours de la réaction, au lieu d'employer un acide minéral, on emploie un acide organique, l'acide acétique. Dans une petite marmite émaillée à double enveloppe d'une contenance de 100 litres, on dissout 6 kilogrammes de fluorescéine dans un mélange bouillant de 8 kilogrammes d'une lessive de soude caustique à 36° Baumé et de 60 litres d'eau. Dans une seconde marmite émaillée semblable à la première et de même contenu, on dissout 24 kilogrammes d'iode non sublimé dans 27 à 28 kilogrammes de lessive de soude caustique à 36° Baumé et 60 litres d'eau. On fait bouillir. La liqueur, qui est d'abord brune, devient incolore. On la verse alors, avec la solution de fluorescéine, dans une cuve en bois de 600 litres. On agite énergiquement le mélange alcalin et on y fait couler par filets de la grosseur d'un doigt 25 kilogrammes d'acide acétique. La fluorescéine et l'acide se précipitent à l'état finement divisé et la substitution se produit. Quand tout l'acide acétique a été introduit, on fait bouillir et on neutralise la liqueur brune avec 17 kilogrammes de lessive de soude caustique, on ajoute alors à la solution en trois minutes un mélange de 25 litres d'eau et de 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On achève de remplir la cuve avec de l'eau, on fait bouillir, puis on laisse reposer. Au bout d'une heure environ on décante la solution bouillante d'iode qui surnage au-dessus du précipité rouge de fluorescéine tétraiodée, et on la reçoit dans une cuve placée au-dessous de la première. Le résidu est jeté sur un filtre en amiante et on le laisse égoutter. On le remet alors dans la cuve et on fait bouillir de nouveau avec environ 300 litres d'eau et 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On décante encore et on fait bouillir avec de l'eau, cette fois sans acide chlorhydrique. On reprend l'acide iodéosique libre, on le jette sur un filtre, on le laisse bien égoutter et on étale enfin la pâte rouge obtenue sur des plaques

émaillées qu'on chauffe au bain-marie. Après dessiccation, on obtient une poudre rouge. Rendement : 15 kilogrammes.

Fluorescéine.	Lessive caustique.	Iode.	Lessive.	Acide acétique.	Lessive.	Acide chlorhydrique I.	Acide chlorhydrique II.	Rendement.
6	8	24	28	25	17	25	10	15,0
6	8	24	28	25	17	25	15	14,8
6	8	24	28	25	17	25	12	14,5

Préparation du sel d'ammoniaque. — L'éosine iodée finement pulvérisée est distribuée dans la chambre à ammoniaque décrite plus haut et on arrête l'opération quand on reconnaît sur un échantillon que le produit est devenu parfaitement soluble. On obtient un rendement de 15 kil. 3 d'érythrosine B.

Fluorescéine tétraiodée.	Chaux.	Sel d'ammoniac.	Rendement en sel ammoniacal.
15,0	16	8	15,3
14,8	16	8	15,2
14,5	16	8	14,7

6) *Fluorescéine biiodée.*

Erythrosine G. — Si, dans le procédé précédent, au lieu d'employer 24 kilogrammes d'iode on n'en emploie que 16 kilogrammes, on obtient un produit moins iodé, qui contient surtout de la fluorescéine biiodée. La marche de l'opération est du reste absolument la même.

Fluores-céine.	Lessive caustique.	Iode.	Lessive.	Acide acétique.	Lessive.	Ac. HCl I	Ac. HCl II	Rendement.	Sel ammoniac.	CaO	Erythrosine G.
6	8	16	20	20	17	25	10	12,9	8	16	13,2
6	8	16	20	20	17	25	10	12,5	8	16	12,9

Recherche analytique de la « saccharine ».

Par Reischauer.

(*Chemical News*, 7 janvier 1887.)

Une centaine de grammes de sucre sont abandonnés au repos pendant quelques heures dans un vase fermé avec 150 à 200 centimètres cubes d'éther, en secouant fréquemment. Si l'échantillon de sucre a une action alcaline, on emploie une solution de sucre très concentrée au lieu de sucre solide; on acidifie légèrement avec de l'acide phosphorique et on secoue ensuite avec l'éther. On décante la solution éthérée avec un syphon et on la filtre. Dans les deux cas, l'éther enlève une grande partie de la saccharine qu'on obtient dans le résidu de la distillation de l'éther où elle est presque exempte de sucre.

On démontre le mieux possible la présence de la saccharine, en chauffant avec précaution le résidu dans un creuset en platine avec un mélange de 6 parties de carbonate de soude pur et portant finalement au rouge, pas trop fortement. La saccharine contient du soufre qui est ainsi changé complètement en acide sulfurique.

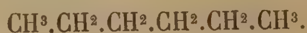
SUR LA FORMATION SYNTHÉTIQUE DE CHAINES DE CARBONE FERMÉES

Par M. W.-H. PERKIN, jun., Ph. D. de l'Université de Munich (1).

INTRODUCTION

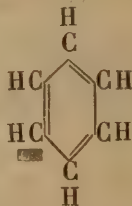
Les corps dont l'étude entre dans le domaine de la chimie organique sont généralement divisés en deux séries, savoir : la série grasse et la série aromatique.

Les membres de la première série sont les dérivés du méthane et se caractérisent par leur structure représentée en forme de chaîne ouverte, comme c'est le cas, par exemple, de l'hexane normal :



$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3.$$

Les composés aromatiques sont les dérivés de la benzine, C^6H^6, dont la structure est représentée par une chaîne fermée contenant six atomes de carbone unis entre eux de façon à former un hexagone régulier :



Ces deux séries diffèrent entre elles d'une façon très marquée, les membres de la série aromatique se distinguant surtout par leur extrême stabilité. C'est ainsi que, tandis que l'on éprouve les plus grandes difficultés à décomposer la chaîne de benzine par quels moyens que ce soit, c'est par la voie de simples réactions chimiques que les corps gras les plus complexes se laissent facilement scinder en leurs constituants plus simples.

A considérer cette différence, on ne doit pas s'étonner de ce qu'il n'existe pas de séries intermédiaires dont les membres tiennent à la fois de corps gras et de corps aromatiques.

Il n'est pas absolument nécessaire que la chaîne fermée ne contienne que six atomes de carbone, l'existence de chaînes fermées contenant 2, 3, 4, 5, 7, etc., atomes de carbone étant admissible. Malheureusement, le petit nombre d'expériences faites en vue de mettre en lumière l'existence de chaînes de cette sorte ne fournit pas de données concluantes à ce sujet.

L'improbabilité de l'existence d'une chaîne fermée :

qui serait isomérique avec le propylène $CH^3.CH = CH^2$ fut l'objet d'une longue discussion (2).

M. Reboul (3) tâcha d'obtenir cet hydrocarbure en traitant, à des températures élevées, le bromure de triméthylène par le sodium et trouva un gaz qui, d'après sa supposition, était du propylène ordinaire.

(1) *Journal of the Chemical Society*, novembre 1885 et janvier 1887.
(2) Victor Meyer, *Annalen* t. 180, p. 186.
(3) *Comptes rendus*, p. 801.

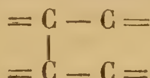
M. Freund (1), après avoir étudié cette réaction de plus près, arriva à des conclusions tout différentes.

En chauffant du bromure de triméthylène, $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$, avec du sodium, à une température qui ne dépassait pas le point d'ébullition du bromure (165°), M. Freund obtint un gaz qui n'était que très difficilement attaquable par le brome, avec régénération de bromure de triméthylène, tandis que le propylène est instantanément absorbé par le brome, en formant du bromure de propylène $CH^3.CHBr.CH^2Br$.

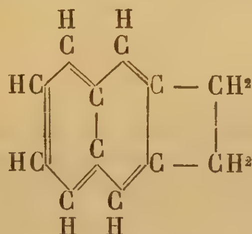
Plus curieux encore est le fait (observé par Freund) que l'acide iodhydrique fumant absorbe aisément ce gaz avec formation d'iodure de propyle normal, $CH^3.CH^2.CH^2I$. Dans les mêmes conditions, le propylène fournit de l'iodure d'isopropyle $CH^3.CHI.CH^3$.

Il est donc hors de doute que le gaz en question n'est pas du propylène. Aussi faut-il admettre que ce gaz est du triméthylène :

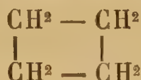
Il paraît qu'aucune expérience ne fut faite jusqu'ici en vue d'obtenir synthétiquement une chaîne renfermant quatre atomes de carbone :



Il existe pourtant, dans la série aromatique, un corps, l'*acénaphtène :*

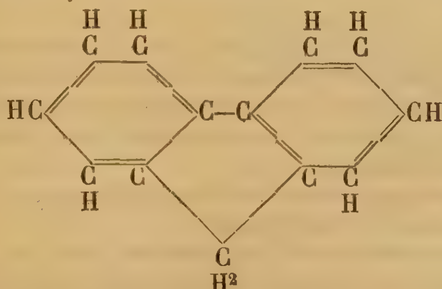


qui renferme indubitablement une chaîne semblable. L'acénaphtène étant une combinaison très stable, il est permis de supposer qu'un corps de la constitution :



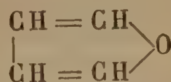
peut bien exister.

Quant à la chaîne contenant cinq atomes de carbone, on trouve dans la série aromatique un corps qui la renferme. C'est le *fluorène.*



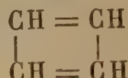
(1) *Monathsch. Chem.*, 1882, p. 622.

En examinant la possibilité de l'existence isolée des chaînes fermées contenant quatre et cinq atomes de carbone, nous trouvons dans la série grasse plusieurs corps bien définis qui semblent l'affirmer. Le *furfurane*



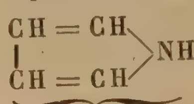
est une chaîne de quatre atomes de carbone fermée par un atome d'oxygène.

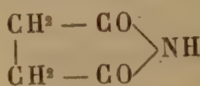
Pour un corps gras qui renferme, au surplus, un atome d'oxygène, ce composé possède une stabilité très considérable, ce qui mènerait à la conclusion que la chaîne simple :

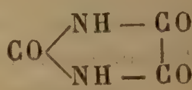


(tétrène) est certainement capable d'exister.

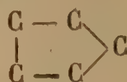
Nous trouvons plus loin plusieurs corps, comme :


la pyrroline,


la succinimide,


l'acide parabanique,

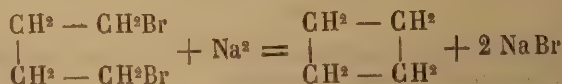
et autres qui contiennent des chaînes fermées de cinq atomes de carbone ou d'azote, ce qui fait supposer que la chaîne :



ne peut pas être une combinaison instable.

Il résulte de ces considérations qu'il serait très intéressant de continuer l'étude de cette matière, afin de combler, si c'est possible, les lacunes existantes par la formation synthétique des chaînes qui font actuellement défaut, ou, si ce n'est pas possible, d'expliquer pourquoi ces chaînes ne peuvent pas exister.

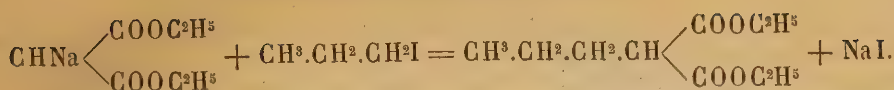
La première idée qui se présente pour réaliser la formation synthétique d'une chaîne contenant quatre atomes de carbone est celle de préparer un bromure de la constitution : $CH^2Br.CH^2.CH^2.CH^2Br$. et de le traiter avec du sodium, réaction semblable à celle par laquelle M. Freund a obtenu du triméthylène en traitant le bromure du triméthylène avec du sodium. Le bromure de tétraméthylène devrait fournir du tétraméthylène, suivant l'équation :



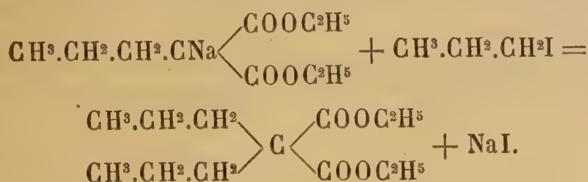
Mais ce qui est curieux, c'est qu'il n'existe pas de réaction à l'aide de laquelle on pourrait préparer, dans la série grasse, un bromure ayant les deux atomes de brome situés aux extrémités opposées de la chaîne. Toutes les expériences effectuées en vue d'obtenir un bromure de cette sorte en quantité suffisante pour des recherches ultérieures ont complètement échoué. Par suite, cette méthode pour obtenir synthétiquement du tétraméthylène n'est pas praticable.

On en a trouvé une autre qui a écarté la nécessité d'employer les bromures de chaînes plus longues que le bromure de triméthylène.

On sait que lorsque du malonate d'éthyle est mêlé avec de l'éthylate de soude, il se forme un composé sodique, lequel, traité avec des dérivés halogénés des radicaux alcooliques, donne des homologues supérieurs du malonate d'éthyle. C'est ainsi qu'en le traitant avec de l'iodure de propyle, on obtient du malonate d'éthylpropylène :

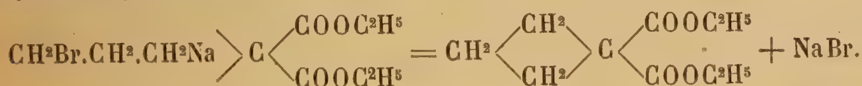


Ce malonate d'éthylpropylène est lui-même capable de former un composé sodique, lequel, traité avec de l'iodure de propylène, fournit du dipropylmalonate d'éthyle :

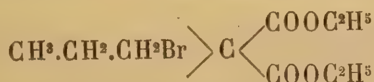


Maintenant, s'il était possible de bromer le propylmalonate d'éthyle de façon à ce que le brome attaquât le groupe méthyle seulement, on pourrait obtenir le composé :

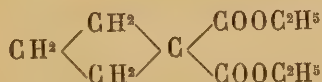
qui, traité avec de l'éthylate de sodium, formerait un composé sodique. Le dernier se décomposerait, par l'échauffement, de la manière suivante :



Malheureusement, il est très difficile de préparer un composé bromé ayant le brome dans le groupe méthyle, et toutes les expériences tentées dans cette voie ont échoué. Le brome entre toujours dans le groupe CH, en formant un composé de la constitution :

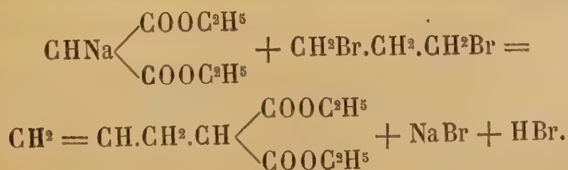


Cette difficulté peut pourtant être surmontée, si l'on opère, en premier lieu, sur un bromure ayant les deux atomes de brome dans la position *ortho*. Le bromure de triméthylène $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$ est un bromure de cette sorte. Lorsque le composé sodique du malonate d'éthyle est traité avec du bromure de triméthylène, on obtient un sel éthérique qui doit contenir sans doute une chaîne de quatre atomes de carbone et avoir la constitution :



Voici les considérations qui prouvent que ce composé a la constitution que nous venons d'indiquer :

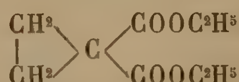
En étudiant l'action du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle, on ne trouve que deux voies possibles par lesquellles la réaction pourrait avoir eu lieu : — I. celle conduisant à la formation d'un corps ayant la constitution ci-dessus ; — II. l'autre conduisant à la formation de l'allylmalonate éthylique, suivant l'équation :



Dans la deuxième partie de mon travail, je ferai connaître des données qui prouvent

d'une manière concluante que ce n'est pas dans cette dernière voie que s'effectue la réaction du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle. On est donc forcé d'admettre que c'est un dérivé de la chaîne fermée de quatre atomes de carbone qui s'est formé. De plus, cette réaction ne se borne pas au bromure de triméthylène. Le bromure d'éthylène réagit sur le malonate d'éthyle exactement de la même manière en formant des composés qui sont parfaitement analogues avec ceux obtenus par l'action du bromure de triméthylène.

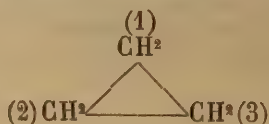
C'est ainsi que le premier produit de l'action du bromure d'éthylène sur le malonate d'éthyle est un dérivé d'une chaîne de trois atomes de carbone, dérivé ayant pour formule :



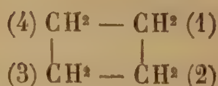
Il a fallu donner à ces corps une nomenclature appropriée et on a trouvé que la meilleure méthode consiste à regarder les hydrocarbures saturés eux-mêmes comme multiples du méthylène, CH^2, et à les appeler di-, tri-, tétra-, pentaméthylène, etc., comme on le voit dans le tableau suivant :

$= CH^2$	$CH^2 = CH^2$	CH^2 / $CH^2 — CH^2$ (cycle)	$CH^2 — CH^2$ $CH^2 — CH^2$	CH^2 / CH^2 CH^2 / $CH^2 — CH^2$ (cycle)	CH^2 / CH^2 CH^2 / CH^2 CH^2 / CH^2 (cycle)
Méthylène.	Diméthylène (éthylène).	Triméthylène.	Tétraméthylène.	Pentaméthylène.	Hexaméthylène.

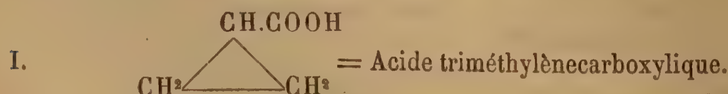
Il importe encore d'adopter une méthode pour distinguer les différents dérivés isomériques de ces hydrocarbures, et je crois que celle proposée par M. Baeyer (1) est très satisfaisante. D'après cette méthode, la notation du triméthylène est :



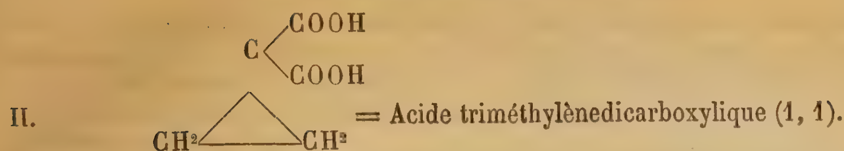
Celle du tétraméthylène :



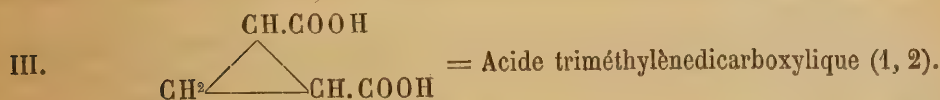
La nécessité d'une nomenclature de cette sorte devient évidente, si l'on examine le tableau suivant représentant les acides carboxyliques du triméthylène qui ont été obtenus tous en pratique :



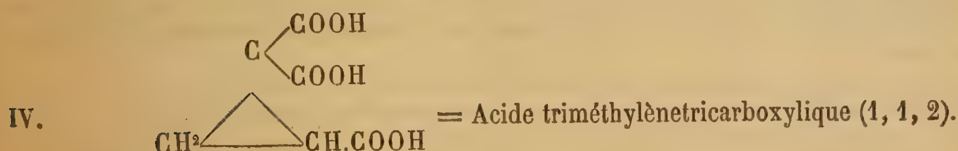
(1) *Berichte*, t. 17, p. 960.



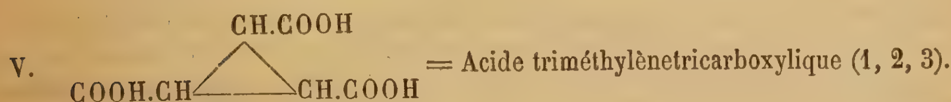
II. = Acide triméthylènedicarboxylique (1, 1).



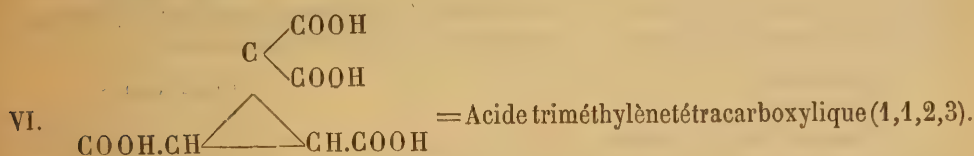
III. = Acide triméthylènedicarboxylique (1, 2).



IV. = Acide triméthylènetricarboxylique (1, 1, 2).

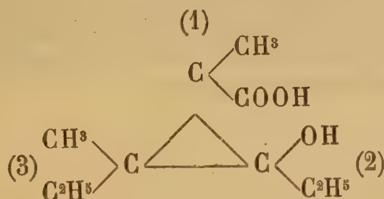


V. = Acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3).



VI. = Acide triméthylènetétracarboxylique (1,1,2,3).

Tous les autres dérivés des chaînes fermées peuvent être formulés de la même manière, ce qui présente cet avantage qu'on peut les reconnaître facilement et désigner par leur nom. C'est ainsi qu'un composé de la structure suivante :



serait reconnu comme acide *diméthyldiéthyltriméthylènecarboxylique* (1, 3, 2, 3, 2, 1).

La partie I de mon travail comprend l'étude des dérivés du triméthylène. La partie II traite de quelques dérivés du tétraméthylène.

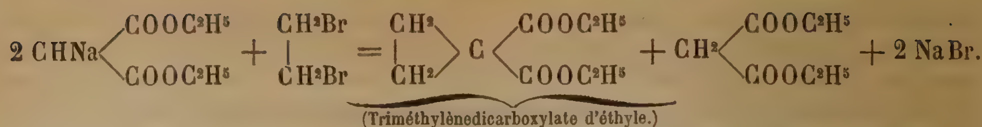
I

SUR LES DÉRIVÉS DU TRIMÉTHYLÈNE

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LE MALONATE D'ÉTHYLE.

Triméthylènedicarboxylate éthylique (1, 1).

Lorsqu'un composé sodique du malonate d'éthyle est digéré pendant quelques heures avec du bromure d'éthylène, il se forme du sel éthylique de l'acide triméthylènedicarboxylique (1, 1) à côté d'un précipité de bromure de sodium. La réaction peut être exprimée par l'équation :



$$2\,CHNa\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + \begin{matrix}CH^2Br\\|\\CH^2Br\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\Big> C\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + CH^2\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + 2\,NaBr.$$

(Triméthylènedicarboxylate d'éthyle.)

En réalisant cette synthèse, j'ai trouvé que c'est la méthode suivante qui donne les meilleurs résultats :

10 grammes de sodium sont dissous dans 100 à 120 grammes d'alcool absolu. Après refroidissement, on y ajoute lentement un mélange de 70 grammes de malonate d'éthyle et de 42 grammes de bromure d'éthylène en évitant soigneusement l'échauffement du mélange. Le liquide laiteux est transvasé dans un ballon et chauffé au bain-marie pendant six heures à 100°, ce qui détermine une complète décomposition du composé sodique.

Pour se rendre compte si la réaction est achevée, on prend une petite portion de liquide et, après l'avoir étendue d'eau, on l'essaie avec un papier tournesol. Dans le cas où le composé sodique est complètement décomposé, le liquide doit manifester une réaction neutre.

En préparant ce composé, j'ai opéré sur cinq portions de malonate d'éthyle à la fois, c'est-à-dire sur 350 grammes. Aussitôt que la réaction est achevée, le contenu des cinq ballons est mêlé avec deux fois son volume d'eau et épuisé à trois ou quatre reprises par l'éther. La solution éthérée est bien lavée avec de l'eau et déshydratée à l'aide du chlorure de calcium. Après avoir séparé l'éther par distillation, on obtient 385 grammes d'une huile incolore qui fournit, à la distillation, les fractions suivantes :

120 à 180°	16	grammes
180 à 225°	330	—
Résidu dans la cornue	13	—

La fraction 180 à 225° qui contient la totalité de triméthylènedicarboxylate formé, aussi bien que du malonate d'éthyle inaltéré, est mêlée avec 70 grammes de bromure d'éthylène, une solution de 17 grammes de sodium dans 180 à 200 grammes d'alcool y est ajoutée, et le tout est chauffé pendant six heures. A la suite de ce traitement, une grande partie du malonate d'éthyle est transformée en triméthylènecarboxylate d'éthyle. Après avoir ajouté de l'eau et épuisé le produit par l'éther, on le traite comme il est décrit plus haut. Après la séparation de l'éther, il reste 325 grammes d'huile qui donne, à la distillation, les fractions suivantes :

120 à 180°	24	grammes
180 à 225°	275	—
Résidu	12	—

La fraction 180 à 225° contient encore du malonate d'éthyle inaltéré que l'on sépare en traitant le liquide par l'éthylate sodique et le chlorure de benzyle. Par ce traitement, la totalité de malonate d'éthyle est transformée en benzylmalonate d'éthyle bouillant à 300° qui peut être aisément isolé par distillation fractionnée. La fraction 180 à 225° est mêlée, par conséquent, avec 120 grammes de chlorure de benzyle et chauffée pendant deux heures avec 20 grammes de sodium dissous dans 220 grammes d'alcool absolu. Après avoir ajouté de l'eau et épuisé par l'éther, on obtient 335 grammes d'huile qui fournit, à la distillation, les fractions suivantes :

120 à 170°	4	grammes
170 à 260°	202	—
Résidu	132	—

La fraction 170 à 260° contient la totalité de triméthylènedicarboxylate d'éthyle avec une certaine quantité d'éther benzylique

$$C^6H^5.CH^2.O.C^2H^5$$

résultant de l'action du chlorure de benzyle sur l'excès d'éthylate de sodium. L'éther benzylique peut être séparé par distillation fractionnée réitérée dans un flacon Würtz à long col (30 à 40 centimètres). De cette façon, on obtient 100 à 120 grammes de triméthylènedicarboxylate d'éthyle à peu près pur, bouillant de 208 à 210° (sous pression de 720 millimètres).

S'il se trouve que cet éther contient des traces de chlore (provenant du chlorure de dibenzyle non décomposé), on le mêle avec son volume d'acide acétique glacial et on chauffe au bain-marie avec une petite quantité de poudre de zinc. Après avoir été étendu d'eau, le produit de la réaction est épuisé à plusieurs reprises par l'éther, la solution éthérique est bien lavée avec de l'eau et une solution étendue de carbonate de soude et déshydratée à l'aide du carbonate de potasse. Après séparation de l'éther, l'huile obtenue est rectifiée par distillation fractionnée.

Cette huile a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. — 0 gr. 2064 de substance ont donné 0 gr. 1453 d'eau et 0 gr. 4364 d'acide carbonique.

II. — 0 gr. 2018 de substance ont donné 0 gr. 1420 H^2O et 0 gr. 4284 CO^2.

III. — 0 gr. 1977 de substance ont donné 0 gr. 1320 H^2O et 0 gr. 4201 CO^2.

	Trouvé. I.	II.	III.		Théorie. $CH^2-CH^2 > C < (COOC^2H^5)_2$	
C.	57.66	57.90	57.95	pour 100	58.07	pour 100.
H.	7.82	7.81	7.42	—	7.52	—
O.	34.52	34.29	34.63	—	34.41	—

La densité de vapeur déterminée dans de la vapeur d'aniline, d'après la méthode Hoffmann, a donné :

$$D = 6.32°.$$

Théorie, $C^9H^{14}O^4$ . . . . $D = 6.43°$.

Cette substance est, par conséquent, du triméthylènedicarboxylate d'éthyle. C'est une huile incolore ayant une odeur agréable et bouillant à 210° sous pression de 720 millimètres, et à 213° sous pression de 760 millimètres. La densité est :

$$d\frac{15°}{15°} = 1.06463.$$

$$d\frac{25°}{25°} = 1.05664.$$

Acide triméthylènedicarboxylique (1, 1).

Pour obtenir cet acide, on a dissous du triméthylènedicarboxylate d'éthyle pur dans une petite quantité d'alcool pur et on y a lentement ajouté un léger excès d'alcoolate de potassium concentré. Aussitôt que la réaction eût diminué de violence, le mélange a été chauffé pendant quatre heures au bain-marie dans un ballon muni d'un appareil à reflux.

Par ce moyen, l'éther a été facilement saponifié. Après avoir ajouté de l'eau, on a chauffé au bain-marie jusqu'à complète séparation de l'alcool et filtré. La portion filtrée a été acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu et épuisée à plusieurs reprises par l'éther, jusqu'à ce que la solution éthérée évaporée sur un verre de montre n'ait laissé qu'un résidu très léger. La solution éthérée a été ensuite déshydratée à l'aide du chlorure de calcium, et l'éther a été séparé par distillation.

Etant évaporée, la solution éthérée concentrée a laissé déposer un acide semi-solide

incolore qui s'est solidifié entièrement après avoir été abandonné pendant quelque temps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Afin de séparer la petite quantité de solution mère, les cristaux de cet acide ont été placés sur une plaque poreuse, ce qui les a rendus tout à fait incolores. Ils ont été purifiés ensuite par recristallisation dans le chloroforme et l'éther et ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1983 de substance ont fourni 0 gr. 0870 H^2O et 0 gr. 3335 CO^2.
II. — 0 gr. 1920 de substance ont fourni 0 gr. 0813 H^2O et 0 gr. 3212 CO^2.

	Trouvé.			Théorie. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2}{CH^2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	
	I.	II.			
C.	45.87	45.63	pour 100	46.15	pour 100
H.	4.87	4.76	—	4.62	—
O.	49.26	49.61	—	49.23	—

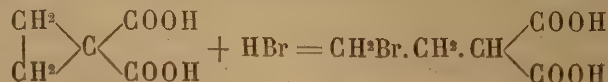
Il en résulte que cette substance est de l'acide triméthylènedicarboxylique (1, 1). Cet acide fond de 140 à 141°, se décompose lentement vers 160°, beaucoup plus rapidement vers 200°, en mettant en liberté de l'acide carbonique. Il est aisément soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'éther et peut être recristallisé dans ce dissolvant, étant abandonné en solution concentrée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On l'obtient dans ce cas sous la forme de beaux prismes incolores qui renferment de l'eau de cristallisation. L'acide triméthylènedicarboxylique n'est que très lentement oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline et se modifie très peu par l'échauffement avec l'acide chromique ou l'acide sulfurique étendu. Le meilleur moyen de purifier l'acide est d'abandonner à l'évaporation lente la solution éthérée concentrée. On obtient dans ce cas des prismes incolores bien formés.

La dissolution de cet acide dans le chloroforme n'est pas attaquée par le brome aux températures ordinaires et ne l'est que très lentement, étant chauffée. La réaction donne lieu à un dégagement d'acide bromhydrique. Traitée avec un amalgame de sodium, cette solution ne se modifie pas, même après avoir été abandonnée en contact avec lui pendant quelques jours.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR L'ACIDE TRIMÉTHYLÈNEDICARBOXYLIQUE.

Acide γ-brométhylmalonique.

Je viens de mentionner que l'acide triméthylènedicarboxylique n'est pas attaqué par l'hydrogène à l'état de naissance et que, dissous dans le chloroforme, il peut être abandonné en contact avec le brome pendant un temps considérable, sans qu'aucune modification appréciable en ait lieu. Mais traité par l'acide bromhydrique (densité 1.83), il subit une modification remarquable, en s'emparant des éléments de ce dernier et en se transformant instantanément en acide brométhylmalonique, suivant l'équation :



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2}{CH^2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} + HBr = CH^2Br.CH^2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$$

Cette réaction a été signalée pour la première fois par MM. Fittig et Roeder (1), mais en raison de sa grande importance, j'ai cru intéressant de répéter l'expérience. Lorsque l'acide triméthylènedicarboxylique est mêlé, dans un tube à essais, avec une solution concentrée d'acide bromhydrique (densité 1.83), il se dissout en formant une solution claire. Agitée, celle-ci laisse déposer des cristaux, la cristallisation allant jusqu'à la solidification du liquide entier.

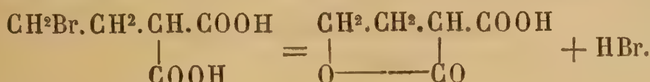
(1) *Berichte*, t. 16, p. 2592.

Les cristaux sont placés sur des plaques poreuses et puis déshydratés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On les obtient purs par une seule recristallisation dans du chloroforme.

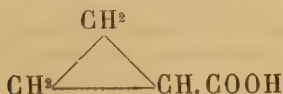
A l'analyse, 0 gr. 3313 de substance ont fourni 0 gr. 2491 AgBr.

	Trouvé.	Théorie. $C^5H^7BrO^4$	(Fittig et Roeder)
Br.	37.78 pour 100	37.91 pour 100	37.79 pour 100

Cet acide fond de 116 à 117°. MM. Fittig et Roeder ont établi sa constitution en le transformant par l'ébullition avec de l'eau en acide carbobutyrolactonique :



Acide triméthylènemonocarboxylique.



Lorsque l'acide triméthylènedicarboxylique est chauffé à 210° à un bain d'huile, il se dégage de quantités considérables d'acide carbonique et il passe une huile incolore à odeur acide laissant dans la cornue un résidu notable.

On peut faire distiller celui-ci en élevant la température du bain à 250°. La portion distillée est d'abord purifiée par dissolution dans une solution de carbonate de soude, par échauffement au bain-marie avec du charbon animal et par filtration.

La portion filtrée est ensuite acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu, à la suite de quoi un acide huileux est précipité qui est tiré à une ou à deux reprises avec de l'éther. La solution éthérée laisse déposer, après déshydratation et séparation de l'éther, une huile incolore qui distille presqu'entièrement entre 180 et 195°.

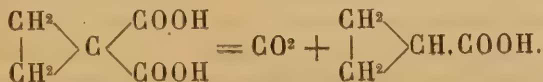
Cette fraction a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1653 de substance ont donné 0 gr. 1076 H^2O et 0 gr. 3373 CO^2.

II. — 0 gr. 1843 de substance ont donné 0 gr. 1221 H^2O et 0 gr. 3750 CO^2.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie. CH² / CH² — CH.COOH
C.	55.67	55.49 pour 100	55.81 pour 100
H.	7.23	7.36 —	6.98 —
O.	37.10	37.15 —	37.21 —

Cette substance est donc de l'acide triméthylènemonocarboxylique qui a été formé par l'acide triméthylènedicarboxylique suivant l'équation :



Refroidi dans un mélange réfrigérant, l'acide triméthylènemonocarboxylique se solidifie en une masse cristalline blanche qui commence à fondre à la température ordinaire. Cet acide a la même formule que les trois acides crotoniques, mais il diffère complètement de ceux-ci quant à ses propriétés physiques et chimiques.

L'acide α-crotonique, $CH^3.CH = CH.COOH$, bout de 180 à 181° et fond à 72°.

L'acide β-crotonique, $CH^2. = CH.CH^2.COOH$, bout vers 171°9 et ne se solidifie pas à — 15°.

L'acide métacrylique, $CH^2 = C(CH^3).COOH$ bout vers 160.5° et fond à 16°.

Ces acides diffèrent de l'acide triméthylènemonocarboxylique dans leur comportement avec le brome. Les premiers, étant des acides non saturés, se combinent directement avec une molécule de brome. Le dernier, au contraire, n'est pas attaqué par le brome à la température ordinaire. Chauffé, il est lentement attaqué par le brome, avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'acide triméthylènemonocarboxylique est partiellement soluble dans l'eau, en formant une solution fortement acide. Il a une odeur puissante, rappelant quelque peu celle de l'acide butyrique, et une saveur brûlante. Il est plus lourd que l'eau.

[L'auteur décrit ici les sels d'ammonium, d'argent et de calcium qu'il a préparés avec cet acide.]

Triméthylènecarboxylate d'éthyle.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH^2 \text{———} CH.COOC^2H^5 \end{array}$$

Pour obtenir ce composé, le sel argentique de l'acide pur a été digéré pendant deux heures au bain-marie avec un léger excès d'iodure d'éthyle et une petite quantité d'éther pur. Par ce traitement, le sel a été facilement décomposé avec formation d'un précipité d'iodure d'argent. Celui-ci a été séparé par filtration et lavé une ou deux fois avec de l'éther pur. La portion filtrée a été distillée avec précaution, surtout au commencement, de façon à ce que le sel éthérée qui est très volatil ne fût pas entraîné mécaniquement. Aussitôt que la totalité d'éther eût passé dans le condenseur, le thermomètre a monté rapidement vers 125° et entre cette température et 140°, la presque totalité du produit a distillé.

Cette portion a été soumise à plusieurs reprises à une distillation fractionnée et une huile en a été obtenue qui distillait constamment entre 133° et 134°. L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1232 de substance ont donné 0 gr. 0988 H^2O et 0 gr. 2853 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. CH^2 / CH^2——$CH.COOC^2H^5$
C.	63.16	63.16
H.	8.91	8.77
C.	27.93	28.07

Cette substance était, par conséquent, du triméthylènecarboxylate d'éthyle. C'est une huile volatile, d'odeur agréable, qui n'est pas attaquée par le brome à la température ordinaire et ne l'est que très lentement, avec dégagement d'acide bromhydrique, étant chauffée.

Considérations théoriques.

Dans toutes les expériences qui viennent d'être décrites, il a été admis que les substances résultant de l'action du bromure d'éthylène sur le malonate d'éthyle sont des dérivés du triméthylène. Ceci ne s'ensuit pas pourtant nécessairement, trois espèces de composés pouvant être formés par cette réaction, savoir :

I.

$$\begin{array}{l} CH^2 \diagdown \qquad \diagup COOC^2H^5 \\ \mid \qquad\quad > C < \\ CH^2 \diagup \qquad \diagdown COOC^2H^5 \end{array}$$

Triméthylènedicarboxylate d'éthyle (1,1).

II.

$$CH^3.CH = C \begin{array}{l} \diagup COOC^2H^5 \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{array}$$

Ethylidènemalonate d'éthyle.

III.

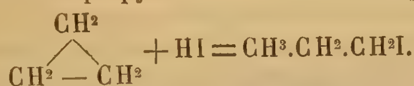
$$CH^2 = CH.C \begin{array}{l} \diagup COOC^2H^5 \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{array}$$

Vinylmalonate d'éthyle.

Il serait bien étrange, si une substance ayant une constitution exprimée par la formule II s'était formée, étant donné que ceci impliquerait une transposition intramoléculaire $=CH.CH=CH^2$ en $=C=CH.CH^3$. De plus, l'éthylidènemalonate d'éthyle a été bien étudié par M. Komnenos (1), et en le comparant avec le triméthylènedicarboxylate d'éthyle, on acquiert la certitude que ces deux substances diffèrent complètement entre elles. Chauffé avec de la potasse alcoolique, l'éthylidènemalonate d'éthyle se décompose entièrement en aldéhyde et acide malonique, tandis que le triméthylènedicarboxylate d'éthyle donne à l'hydrolyse, comme on l'a vu plus haut, l'acide correspondant. Ce que le triméthylènedicarboxylate d'éthyle n'est pas du vinylmalonate d'éthyle (formule III), ceci est bien plus difficile à démontrer, étant donné qu'il n'est pas possible d'obtenir synthétiquement le dernier en traitant le malonate d'éthyle par le bromure de vinyle et d'établir une comparaison directe entre les deux substances. Le vinylmalonate d'éthyle étant un composé non saturé, on pourrait s'attendre à ce qu'il donnât un bromure, étant traité avec du bromure à la température ordinaire. Mais ceci n'est pas le cas. Et puis, il devrait fournir à la distillation un acide de la formule $CH^2=CH.CH^2.COOH$ qui serait identique avec l'un des trois acides crotoniques.

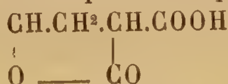
Or, on le sait, l'acide triméthylènedicarboxylique jouit de propriétés qui diffèrent entièrement de celles de ces acides. Aussi les développements ci-dessus tendent-ils à démontrer que l'acide triméthylènedicarboxylique ne peut pas avoir la constitution de l'acide vinylmalonique.

La facilité avec laquelle l'acide triméthylènedicarboxylique se combine avec l'acide bromhydrique en acide brométhylmalonique paraît inexplicable à première vue. Mais la difficulté disparaît lorsqu'on considère que le triméthylène lui-même subit une décomposition exactement pareille. M. Freund constate (2) que quand on fait passer du triméthylène dans de l'acide iodhydrique très concentré, la chaîne fermée se scinde en donnant naissance à l'iodure de propyle :

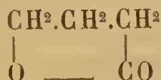


MM. Fittig et Roeder ont signalé d'autres décompositions de cet acide qui sont bien difficiles à expliquer, si l'on admet qu'il renferme une chaîne de triméthylène.

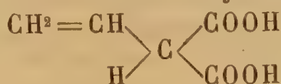
Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide triméthylènedicarboxylique se décompose en l'acide carbobutyrolactonique isomérique :



et, ce qui est encore plus étrange, c'est que l'acide triméthylènedicarboxylique fournit à la simple distillation jusqu'à 30 pour 100 d'hydrolactone :

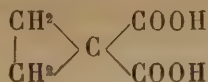


Ces réactions s'expliquent facilement, si l'on suppose que cet acide est de l'acide vinylmalonique, les acides non saturés de cette sorte manifestant une tendance marquée à subir des modifications intramoléculaires et à former des lactones isomériques. A moins d'accepter cette hypothèse, il faut admettre que, dans toutes ces réactions, il y a scission de la chaîne de triméthylène, comme dans le cas mentionné plus haut. Or, si l'on examine de plus près la formule de l'acide vinylmalonique :

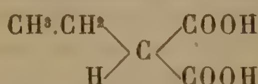


(1) *Annalen*, t. 218, p. 145.
(2) *Monathsch.*, 1882, p. 625.

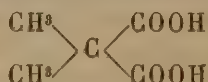
et celle de l'acide triméthylènedicarboxylique :



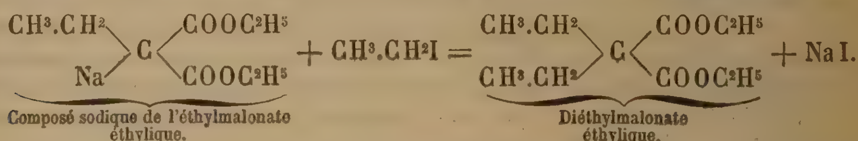
on voit que l'acide vinylmalonique n'est autre chose qu'un acide malonique monosubstitué correspondant à l'acide éthylmalonique :



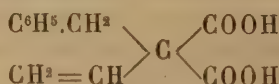
L'acide triméthylènedicarboxylique peut être regardé, par conséquent, comme un acide malonique disubstitué correspondant à l'acide diméthylmalonique :



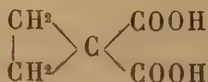
Les remarquables recherches de MM. Conrad et Bischoff ont fait connaître que les éthers de l'acide malonique monosubstitué, traités par l'éthylate sodique, forment des composés sodiques, lesquels donnent des éthers de l'acide malonique disubstitué, étant traités par les iodures des radicaux alcooliques, le chlorure de benzyle, etc. :



Il en résulte que si l'acide triméthylènedicarboxylique était l'acide vinylmalonique, son éther, traité par l'éthylate sodique et le chlorure de benzyle, par exemple, devrait fournir de l'acide benzylvinylmalonique :



Mais si, au contraire, l'éther restait inaltéré, ceci serait la meilleure preuve que cet acide est un acide malonique disubstitué et que sa constitution est réellement exprimée par la formule :



Afin de résoudre cette question par expérience, 77 grammes de triméthylènecarboxylate d'éthyle ont été mêlés avec 50 grammes de chlorure de benzyle et une solution de 9 grammes de sodium dans 100 grammes d'alcool absolu y a été lentement ajoutée, le tout étant bien refroidi pendant toute la durée de l'opération. Le mélange a été chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un appareil à reflux. La réaction a commencé immédiatement et a été considérée comme terminée, lorsqu'une petite portion de liquide, étendue avec de l'eau, eût manifesté une réaction neutre.

Le produit de la réaction a été étendu avec de l'eau et tiré à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée a laissé déposer, après déshydratation et évaporation de l'éther, 120 grammes d'une huile légèrement colorée en jaune qui a donné à la distillation les fractions suivantes :

Au-dessous de 180°	7 grammes.
— 188° à 220°	95 —
Résidu	7 —

Le résidu a été transporté dans une petite cornue et soumis d'abord à une distillation simple, et ensuite à une distillation fractionnée. La presque totalité de cette substance a passé au-dessous de 220° en laissant une huile brun foncé dont la quantité a été trop petite pour l'examen ultérieur.

Les fractions au-dessous de 220° ont été mêlées et saponifiées par l'ébullition pendant quatre heures environ avec un léger excès de potasse alcoolique. Par l'addition d'eau, une certaine quantité d'huile a été précipitée, qui a été tirée avec de l'éther et soumise à une distillation fractionnée. La totalité de cette substance distillait entre 180° et 190° et était composée de benzyléther $C^6H^5.CH^2.O.C^2H^5$ à peu près pur. La fraction pesait 49 grammes, ce qui équivalait (en tenant compte des pertes pendant la distillation, etc.) à la quantité d'éthylbenzyle (54 grammes) qui aurait dû se former, si la totalité de chlorure de benzyle employé dans cette expérience eût réagi sur l'éthylate sodique. La présence de l'éthylbenzyle dans une telle quantité est la meilleure preuve de ce que le triméthylènedicarboxylate d'éthyle n'a pas été attaqué.

La solution des sels potassiques résultant de l'hydrolyse a été évaporée au bain-marie pour chasser l'alcool et l'éther, acidulée avec de l'acide sulfurique étendu et épuisée à plusieurs reprises par l'éther. La solution éthérée déshydratée, filtrée et séparée de l'éther, a laissé un acide cristallisé. Recristallsé dans l'éther, celui-ci fondait à 140° et possédait toutes les propriétés de l'acide triméthylènedicarboxylique. Afin d'en acquérir la certitude, une portion de l'acide a été transformée en sel d'argent qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

0 gr. 2107 de substance ont donné 0 gr. 1316 Ag.

	Trouvé.	Théorie. $C^5H^4O^4Ag^2$
Ag........	62.45 pour 100.	62.79 pour 100.

Force est donc de reconnaître que le chlorure de benzyle n'a pas réagi sur l'acide triméthylènedicarboxylique.

En vue de confirmer ce résultat, une autre expérience a été faite avec du triméthylènedicarboxylate d'éthyle parfaitement pur que l'on a préparé en traitant avec de l'iodure d'éthyle le sel d'argent de l'acide pur. Cette fois, 15 grammes de l'éther pur ont été traités avec un grand excès d'éthylate sodique et de chlorure de benzyle (4 grammes Na et 20 grammes de chlorure de benzyle) comme il a été décrit plus haut. Soumis à une distillation fractionnée, le produit a passé tout entier au-dessous de 215° en laissant une trace de résidu. La portion distillée a été saponifiée; mais, comme dans le cas précédent, on n'a obtenu rien que de l'acide triméthylènedicarboxylique. Pas une trace de dérivés du benzyle n'a été trouvée.

Une grande quantité de résidus à point d'ébullition élevé, résultant de la purification du triméthylènedicarboxylate d'éthyle brut, a aussi été examinée, ces résidus devant renfermer l'acide benzylvinylmalonique dans le cas où celui-ci se serait formé.

Ils ont été d'abord distillés sous pression diminuée (50 millimètres) et ensuite saponifiés. Par ce traitement, j'ai obtenu une grande quantité d'un produit cristallin composé principalement d'acide benzylmalonique. A côté de cet acide, j'ai trouvé des traces d'un autre qui a été reconnu à l'analyse comme l'acide dibenzylmalonique. Comme je n'ai trouvé nulle part la description de cet acide, je crois intéressant de noter ici brièvement ses propriétés.

L'acide dibenzylmalonique est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, et cristallise en refroidissant lentement en prismes épais; en refroidissant rapidement, il se prend en fines aiguilles incolores.

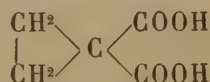
L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1011 de substance ont donné 0 gr. 2653 CO^2 et 0 gr. 0545 H^2O.

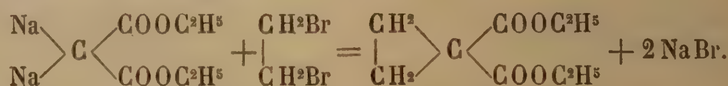
	Trouvé.	Théorie. $(C^7H^7)_2 > C < (COOH)_2$
C.	71.56 pour 100.	71.83 pour 100.
H.	5.19 —	5.63 —
O.	22.45 —	22.54 —

L'acide dibenzylmalonique fond de 170° à 172° et se décompose à une température plus élevée en acide carbonique et en un acide solide, probablement l'acide dibenzylacétique.

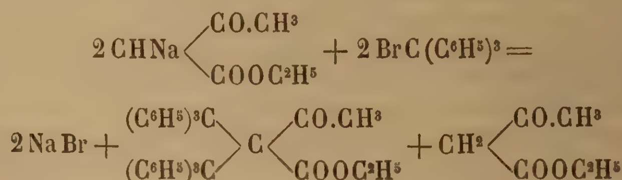
En dehors de ce dernier et de l'acide dibenzylmalonique, aucune trace d'un autre acide n'a été trouvée. Il est par conséquent hors de doute que l'acide triméthylènedicarboxylique est un acide malonique disubstitué et a la constitution :



Le triméthylènedicarboxylate d'éthyle se produit par l'action du bromure d'éthyle sur le composé *mono*-sodique du malonate d'éthyle, et non sur le composé *di*-sodique, comme on pourrait le supposer. Ceci ressort de ce fait que, dans cette réaction, de grandes quantités de malonate d'éthyle restent toujours inaltérées, ce qui n'aurait pas lieu, si la réaction suivait l'équation :



Le fait que les éthers acétoacétiques disubstitués sont formés par les composés monosodiques des éthers a été signalé bien des fois. MM. Allen et Kölliker (1) ont trouvé que lorsqu'on traite du sodacétate d'éthyle parfaitement pur avec du bromure de triphénylméthane, il se forme un dérivé disubstitué et la moitié du sodacétate d'éthyle est régénérée suivant l'équation :



Des résultats analogues ont été obtenus par MM. Emil Fischer et Hermann Koch (2) en traitant le sodacétate d'éthyle par le chlorure de phtalyle, et aussi par M. Wislicenus, qui a réalisé cette réaction en employant le malonate d'éthyle à la place d'acétoacétate d'éthyle.

ACTION DU DIBROMOSUCCINATE D'ÉTHYLE SUR LE MALONATE D'ÉTHYLE.

Triméthylènetétracarboxylate d'éthyle (1, 1, 2, 3).

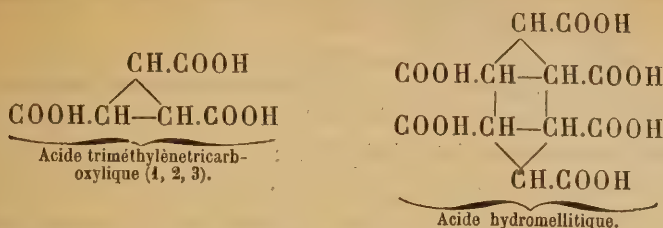
Afin de mieux approfondir les propriétés de la chaîne de triméthylène, il était important de préparer quelques autres acides carboxyliques, surtout l'acide carboxylique (1, 2, 3), dans lequel les trois groupes carboxyle fussent attachés aux trois atomes de

---

(1) *Annalen*, t. 227, p. 113,

(2) *Berichte*, t. 16, p. 651.

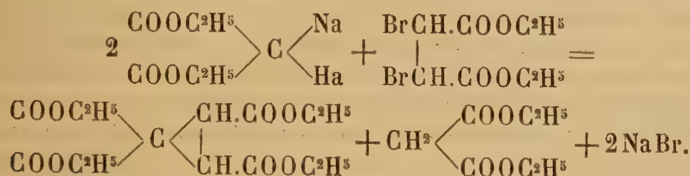
carbone, et qui correspondît, par conséquent, dans la série aromatique, à l'acide hydromellitique :



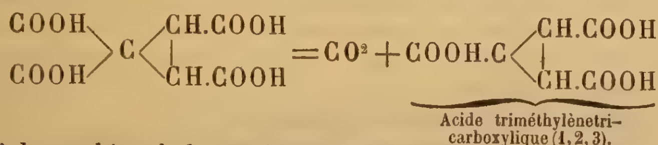
Acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3). Acide hydromellitique.

La synthèse de cet acide peut être réalisée comme il suit :

Lorsque le composé sodique de l'éther malonique est chauffé avec de l'éther dibromosuccinique, il se produit une violente réaction ; du bromure de sodium est précipité et il se forme le sel éthylique de l'acide triméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 3), suivant l'équation :



A l'hydrolyse, on obtient de l'acide tétracarboxylique, lequel, chauffé pendant un temps prolongé à 200°, dégage de l'acide carbonique et forme l'acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3) :



Acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3).

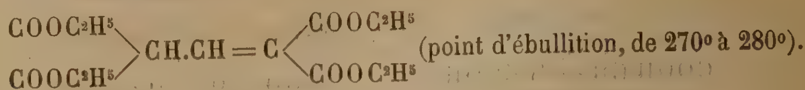
On procède à la synthèse de la manière suivante :

4 gr. 5 de sodium sont dissous dans 50 grammes d'alcool absolu et mêlés à froid avec 30 grammes de malonate d'éthyle, et 35 grammes de dibromosuccinate d'éthyle (préparé en traitant du fumarate d'éthyle avec du brome) y sont ajoutés. L'addition du bromosuccinate détermine une violente réaction, ce qui fait qu'il faut l'ajouter par petites portions et bien refroidir le liquide pendant la réaction. Le bromosuccinate étant ajouté tout entier, le produit, coloré en jaune foncé, est chauffé au bain-marie pendant une heure environ dans un ballon muni d'un appareil à reflux, afin de rendre la réaction aussi complète que possible. On ajoute alors de l'eau et on tire l'huile précipitée avec de l'éther. La solution éthérée est bien lavée avec de l'eau et déshydratée en présence du chlorure de calcium. L'éther étant chassé, il reste une huile incolore qui est soumise à une distillation fractionnée sous pression diminuée. Une grande portion (composée principalement de malonate d'éthyle inaltéré) passe au-dessous de 150°. Entre 235° et 255°, il passe une moitié environ du poids initial de l'huile. Cette portion est redistillée à plusieurs reprises sous la même pression et s'obtient à la fin à l'état d'une épaisse huile incolore bouillant de 245° à 247° (sous pression de 85 millimètres). L'analyse a donné les résultats suivants :

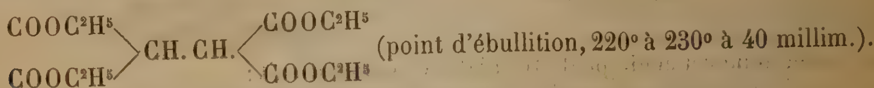
0 gr. 2377 de substance ont donné 0 gr. 1532 H^2O et 0 gr. 4710 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $(COOC^2H^5)_2C \langle (CH.COOC^2H^5)_2$
C.	54.04 pour 100.	54.54 pour 100.
H.	7.16 —	6.67 —
O.	38.80 —	38.79 —

Cette substance est, par conséquent, du triméthylènetétracarboxylate d'éthyle (1, 1, 2, 3). Elle possède une odeur agréable, ne se solidifie pas à — 10° et est isomérique avec le dicarboxyglutaconate d'éthyle (1) :



et le propargylènetétracarboxylate d'éthyle (2) :



Acide triméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 3).

Afin d'obtenir cet acide à l'état pur, son dérivé éthylique a été bouilli pendant cinq heures environ, dans un flacon muni d'un appareil à reflux, avec une solution très concentrée de soude caustique, ce qui a déterminé la saponification de l'huile. La solution légèrement colorée en brun a été évaporée à siccité, acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu (1 pour 1) et épuisée avec de l'éther pur. Comme l'acide est très soluble dans l'eau, il a fallu répéter l'épuisement au moins vingt fois. C'est pour cette raison qu'il faut toujours éviter un excès d'eau. La solution éthérée a été déshydratée en présence du chlorure de calcium et filtrée. On a ensuite chassé l'éther, en ayant le soin de ne pas chauffer le résidu au-dessus de 50°. Par ce traitement, on a obtenu une épaisse huile incolore, laquelle, abandonnée pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, se prenait en masses globulaires ressemblant à de la wavelite (minéral). Pour séparer les traces de substance huileuse, les cristaux ont été placés sur une plaque poreuse, lavés avec de la benzine et du pétrole léger, et finalement desséchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Les nombres suivants ont été obtenus à l'analyse :

0 gr. 2643 de substance ont donné 0 gr. 0816 H^2O et 0 gr. 3805 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH.COOH\\CH.COOH\end{matrix}$
C.	39.26 pour 100.	38.53 pour 100.
H.	3.43 —	2.75 —
O.	57.31 —	58.72 —

On a été, par conséquent, en présence de l'acide triméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 3). Préparé comme il a été décrit plus haut, cet acide apparaît comme une masse cristalline incolore, fondant de 95° à 100° et se décomposant en même temps en acide carbonique et acide triméthylènetricarboxylique. Il est aisément soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et l'acétone; peu soluble dans la benzine, le toluène et les huiles de pétrole légères. La solution aqueuse manifeste une réaction fortement acide.

[L'auteur a préparé les triméthylènetétracarboxylates d'ammonium, de barium et de cuivre, et en décrit les propriétés.]

Acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3).

Nous avons mentionné plus haut que l'acide triméthylènetétracarboxylique, étant chauffé à 100°, fond et se décompose en même temps en acide carbonique et acide tri-

---

(1) Conrad et Guthzeit, *Berichte*, t. 15, p. 2842.
(2) *Annalen*, t. 229, p. 91.

méthylènetricarboxylique, de telle sorte qu'on ne sait pas si c'est là le vrai point de fusion, ou simplement le point de décomposition de l'acide.

Il a été trouvé que le meilleur mode pour obtenir l'acide tricarboxylique était de chauffer l'acide triméthylènetétracarboxylique à une température qui n'excédât pas 200°, parce qu'autrement on obtenait une masse foncée très difficile à purifier. Aussitôt que le dégagement d'acide carbonique eut cessé, on a laissé refroidir le produit et on a obtenu une masse huileuse brune qu'il a été difficile de faire cristalliser. On l'a dissoute dans de la soude caustique, bouillie pendant quelque temps avec du charbon animal et filtrée. La portion filtrée, qui était presque incolore, a été acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu, épuisée à plusieurs reprises avec de l'éther, et la solution éthérée a été déshydratée en présence du chlorure de calcium. L'éther étant chassé, il est resté une huile incolore qui s'est solidifiée à peu près entièrement, étant abandonnée pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Afin de purifier les cristaux aussi complètement que possible, on les a placés sur une plaque poreuse et lavés avec de la benzine et du pétrole léger. En raison de la petite quantité de cet acide qui était à ma disposition, je n'ai pas pu l'obtenir à l'état cristallin bien défini.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1694 de substance ont donné 0 gr. 0621 H^2O et 0 gr. 2583 CO^2.
II. — 0 gr. 1459 de substance ont donné 0 gr. 0525 H^2O et 0 gr. 2220 CO^2.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Théorie. COOH.CH<(CH.COOH—CH.COOH)	
C. . . .	41.59	41.49	pour 100.	41.38	pour 100.
H. . . .	4.07	3.79	—	3.45	—
O. . . .	54.34	54.52	—	55.17	—

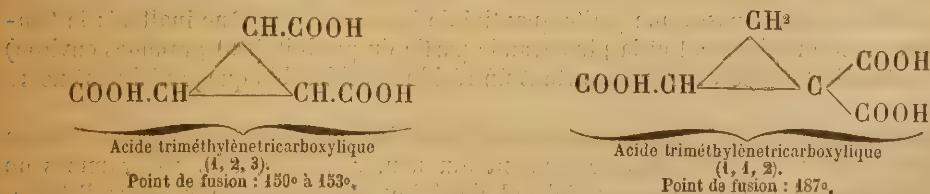
Il s'est trouvé, par conséquent, que l'acide triméthylènetétracarboxylique a donné naissance, par la simple perte de CO^2, à l'acide triméthylènetricarboxylique, comme le fait voir l'équation insérée plus haut (p. 577).

Cet acide fond de 150° à 153°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, peu soluble dans la benzine, le pétrole léger, le sulfure de carbone et le chloroforme, et peut être obtenu en cristaux définis si l'on mêle sa solution alcoolique avec de la benzine et qu'on laisse évaporer le mélange à la température ordinaire.

Chauffé, l'acide libre dégage d'abord de la vapeur d'eau et se carbonise ensuite en laissant distiller une huile incolore qui se solidifie en refroidissant. Cette substance est peu soluble dans l'éther et paraît être l'anhydride de l'acide triméthylènetricarboxylique.

[L'auteur décrit ici quelques sels de cet acide.]

L'acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3) est isomérique avec l'acide triméthylènecarboxylique (1, 1, 2) obtenu par Conrad et Guthzeit (1) par l'action de l'acide α-β-dibromopropionique sur le malonate d'éthyle :



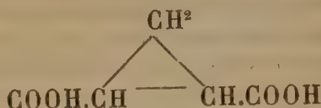
Acide triméthylènetricarboxylique (1, 2, 3). Point de fusion : 150° à 153°.

Acide triméthylènetricarboxylique (1, 1, 2). Point de fusion : 187°.

La différence essentielle entre ces deux acides se manifeste dans leur comportement à l'échauffement. Comme nous l'avons dit plus haut, l'acide (1, 2, 3) se carbonise en

(1) *Berichte*, t. 17, p. 1185.

donnant des traces d'anhydride. Au contraire, l'acide (1, 1, 2), ayant deux groupes carboxyle attachés à un atome de carbone, se décompose facilement en acide carbonique et acide triméthylènedicarboxylique (1, 2) :



Les acides triméthylènetricarboxyliques sont aussi isomériques avec l'acide aconitique, l'acide carboxyglutaconique, etc. L'acide (1, 2, 3) est, peut-être, identique avec l'acide acéconitique obtenu par Baeyer (1), par l'action du sodium sur le monobromacétate d'éthyle.

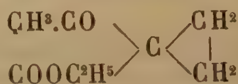
ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'ACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE.

Dans la partie de ce travail qui précède, j'ai décrit plusieurs dérivés du triméthylène qui sont produits par l'action du bromure d'éthylène et du dibromosuccinate d'éthyle sur le malonate d'éthyle. Comme l'acétoacétate d'éthyle et le benzoylacétate d'éthyle se trouvent ordinairement là où le malonate d'éthyle entre en réaction, il a paru probable qu'on pourrait obtenir quelques nouveaux dérivés du triméthylène en faisant réagir sur ces substances le bromure d'éthylène.

On a aussi pensé que les dérivés de cette sorte préparés avec le benzoylacétate d'éthyle prendraient une forme cristalline et seraient faciles à caractériser.

Je vais décrire d'abord les substances obtenues par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétoacétate d'éthyle.

Acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle (1, 1).



Cet éther, qui est le produit principal de l'action du bromure d'éthylène sur le sodacétate d'éthyle s'obtient ainsi qu'il suit :

A une solution de 5 grammes de sodium dans 60 grammes d'alcool absolu, on ajoute lentement 26 grammes d'acétoacétate d'éthyle et on chauffe le mélange pendant huit heures à 100° avec 20 grammes de bromure d'éthylène (dans cette expérience, on opère ordinairement sur cinq portions d'acétoacétate d'éthyle à la fois, c'est-à-dire sur 130 grammes). Au bout de ce temps, une quantité de bromure de sodium est précipitée et la réaction est terminée, comme il est démontré par la réaction neutrale que manifeste le produit étant étendu avec de l'eau. Après addition d'eau, il se dépose une couche huileuse qui est tirée et déshydratée en présence du chlorure de calcium. La solution aqueuse est épuisée avec de l'éther. La solution éthérique est lavée avec de l'eau, déshydratée en présence du chlorure de calcium et l'éther est chassé. L'huile obtenue est ajoutée à celle séparée plus tôt, et le tout est soumis à une distillation fractionnée. Entre 120° et 150°, il passe une petite quantité de bromure d'éthylène inaltéré; la température monte rapidement et la plus grande partie du produit (120 grammes environ) passe entre 180° et 220°. Il reste pourtant un résidu considérable que je n'ai pas encore étudié.

La fraction 180° à 220° contenait encore 40 pour 100 environ d'acétoacétate d'éthyle inaltéré. Aussi a-t-elle été chauffée pendant dix heures à 100°, avec 10 grammes de sodium (dissous dans 120 grammes d'alcool absolu) et 40 grammes de bromure d'éthyle. Après avoir été isolée, comme il a été décrit plus haut, l'huile a été soumise à une distillation fractionnée et la principale portion en a distillé entre 180° et 220°. Après

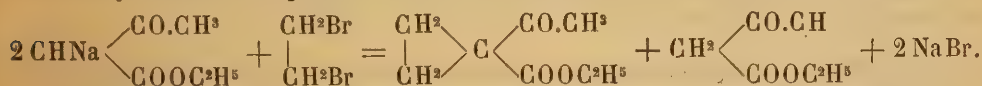
(1) *Annalen*, t. 135, p. 206.

distillation fractionnée à plusieurs reprises, cette portion a fourni une huile qui distillait à peu près exactement entre 195° et 200°. Comme il s'est trouvé, à l'analyse, que cette huile contenait encore des traces d'acétoacétate d'éthyle, elle a été agitée pendant quelques heures avec une solution concentrée de potasse caustique et abandonnée pendant une nuit. Par cette opération, l'acétoacétate se dissout et est saponifié, tandis que la plupart de l'acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle reste inaltéré. Après extraction avec de l'éther et distillation réitérée, le produit a été obtenu à l'état à peu près pur et bouillait constamment entre 197° et 200°. L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — 0 gr. 1488 de substance ont donné 0 gr. 1070 H^2O et 0 gr. 3337 CO^2.
II. — 0 gr. 2113 de substance ont donné 0 gr. 1532 H^2O et 0 gr. 4735 CO^2.
III. — 0 gr. 2512 de substance ont donné 0 gr. 1833 H^2O et 0 gr. 5620 CO^2.
IV. — 0 gr. 1773 de substance ont donné 0 gr. 1276 H^2O et 0 gr. 3973 CO^2.

	Trouvé.				Théorie. $\begin{matrix}CH^3.CO \\ COOC^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2 \\ \vert \\ CH^2\end{matrix}$
	I.	II.	III.	IV.	
C. . . .	61.16	61.12	61.02	61.12 pour 100.	61.54 pour 100.
H. . . .	7.99	8.05	8.10	7.99 —	7.69 —
O. . . .	30.85	30.83	30.88	30.89 —	30.76 —

Il en résulte que cette substance est de l'acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle (1, 1) et est produit par l'action du bromure d'éthylène sur le composé sodique de l'acétoacétate d'éthyle, suivant l'équation :



$$2\,CHNa<\begin{matrix}CO.CH^3 \\ COOC^2H^5\end{matrix} + \begin{matrix}CH^2Br \\ \vert \\ CH^2Br\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2 \\ \vert \\ CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.CH^3 \\ COOC^2H^5\end{matrix} + CH^2<\begin{matrix}CO.CH \\ COOC^2H^5\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

La densité de vapeur de l'acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle déterminée d'après la méthode Hoffmann a été trouvée :

		Théorie. $C^{18}H^{12}O^3$
D.	4.94	5.39

Cette substance est une huile ayant une odeur particulière et bouillant de 197° à 200°. Elle ne se solidifie pas à la température de 0°. Pour sa densité, on a trouvé les nombres suivants :

$$d\,\frac{4^o}{4^o} = 1.0346. \qquad d\,\frac{6.5^o}{6.5^o} = 1.03256.$$

$$d\,\frac{15^o}{15^o} = 1.02549. \qquad d\,\frac{25^o}{25^o} = 1.01834.$$

Le rendement en éther obtenu par la méthode décrite plus haut n'est pas bon, attendu qu'il se forme en même temps une certaine quantité d'huile bouillant à une température élevée. Cette huile paraît être le produit de l'action de 1 molécule de bromure d'éthylène sur 2 molécules d'acétoacétate d'éthyle.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acétyltriméthylène d'éthyle est violemment attaqué, avec formation de corps chlorés dont les propriétés sont à étudier.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, l'éther est facilement saponifié. Il paraît qu'il se combine avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, en formant des huiles épaisses qui, n'étant pas cristallisables, n'ont pas été étudiées de plus près.

Acide acétyltriméthylènecarboxylique (1, 1).

Pour obtenir cet acide, une certaine quantité de son éther a été mêlée avec un excès de potasse alcoolique concentrée et abandonnée à la saponification à la température

ordinaire. Au bout d'un certain temps, des cristaux du sel potassique se sont déposés, le liquide étant devenu brunâtre. Au bout de cinq jours, on a ajouté de l'eau et séparé le sel potassique de la portion inaltérée de l'éther par traitement réitéré avec de l'éther. La solution aqueuse a été ensuite acidulée avec de l'acide sulfurique étendu et épuisée à plusieurs reprises avec de petites quantités d'éther. La solution éthérée, après avoir été bien lavée avec de l'eau et déshydratée en présence du chlorure de calcium, a été évaporée au bain-marie et a laissé l'acide brut à l'état d'une épaisse huile légèrement brune qui ne s'est pas solidifiée après avoir été abandonnée pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Afin de purifier ce produit brut, on l'a dissous dans une solution de carbonate de soude, et, après échauffement au bain-marie, on l'a agité avec du charbon animal et filtré. Par ces moyens, on a obtenu une solution à peu près incolore du sel sodique qui a été acidifiée avec de l'acide sulfurique et épuisée à plusieurs reprises avec de l'éther pur. La solution éthérée, après avoir été déshydratée et séparée de l'éther, a laissé déposer une huile à peu près incolore. Abandonnée pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et analysée, celle-ci a donné les nombres suivants :

0 gr. 1624 de substance ont donné 0 gr. 0975 H^2O et 0 gr. 3375 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $\begin{matrix} CH^3.CO \\ COOH \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 \\ \vert \\ CH^2 \end{matrix}$
C.	56.68 pour 100.	56.25 pour 100.
H.	6.67 —	6.25 —
O.	36.65 —	37.50 —

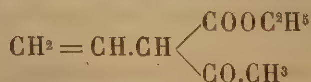
Cette substance est, par conséquent, de l'acide acétyltriméthylènecarboxylique (1, 1). Cet acide est très soluble dans l'eau avec formation d'une solution fortement acide. Il ne se solidifie pas à — 10°, mais devient tellement épais que le vase qui le contient peut être renversé sans que la substance s'écoule. Dissous dans les alcalis, l'acide se décompose facilement par l'addition d'iode, en donnant lieu à une abondante formation d'iodoforme. L'hypochlorite de soude détermine la formation du chloroforme, étant ajouté à une solution d'acide acétyltriméthylènecarboxylique dans du carbonate de soude. Chauffé dans un tube à essais à une température au-dessus de 100°, l'acide se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation d'huiles neutres qui seront décrites plus bas.

[L'auteur a préparé les sels ammoniacal et argentique de cet acide.]

En solutions alcalines, l'acide acétyltriméthylènecarboxylique est une combinaison très stable. Il peut être bouilli pendant un temps considérable avec de la potasse alcoolique sans être décomposé.

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se scinde facilement en dégageant de l'acide carbonique en abondance et formant une huile brunâtre. Celle-ci n'a pas pu être obtenue à l'état pur et est probablement un mélange de plusieurs corps. La même décomposition a lieu lorsque l'acide est bouilli avec de l'eau seule, mais l'huile résultant de la décomposition paraît être plus pure.

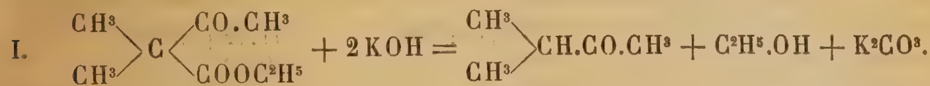
La stabilité de cet acide, et surtout la stabilité de ses sels, montre que l'acide ou plutôt son sel éthérique diffère des substitués ordinaires des acétoacétates d'éthyle. Or, d'après le mode de sa formation, ce dernier ne peut être que l'acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle, ou le vynylacétoacétate d'éthyle de la constitution :



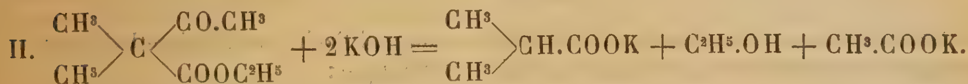
$$CH^2 = CH.CH \begin{matrix} \diagup COOC^2H^5 \\ \diagdown CO.CH^3 \end{matrix}$$

On sait que tous les éthers acétoacétiques se scindent facilement, par l'ébullition avec de la potasse, en acides et kétones. C'est ainsi que le diméthylacétoacétate éthylique (qui

diffère de l'acétyltriméthylènecarboxylate éthylique par deux atomes d'hydrogène de moins) donne à l'hydrolyse la kétone isopropylméthylique, l'acide acétique, l'acide diméthylacétique et l'acide carbonique :



$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CO.CH^3 \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH.CO.CH^3 + C^2H^5.OH + K^2CO^3.$$



$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CO.CH^3 \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH.COOK + C^2H^5.OH + CH^3.COOK.$$

Ce n'est qu'en ayant recours à des précautions extraordinaires que M. Ceresole (1) a réussi à obtenir de l'acide diméthylacétoacétique, et il a trouvé que cet acide est une combinaison extrêmement instable qui se décompose complètement même à la température ordinaire, en kétone isopropylméthylique et acide carbonique, — un comportement qui diffère beaucoup de celui de l'acide acétyltriméthylènecarboxylique, étant donné que le dernier peut être gardé pendant plusieurs semaines sans que la moindre décomposition en ait eu lieu. De plus, les sels de l'acide diméthylacétoacétique sont aussi peu solubles que l'acide lui-même. C'est ainsi que le sel argentique se décompose directement par l'échauffement en mettant en liberté de l'argent, tandis que le sel argentique de l'acide acétyltriméthylènecarboxylique peut être recristallisé dans l'eau bouillante sans être décomposé. Il est donc évident qu'une grande différence existe entre l'acide acétyltriméthylènecarboxylique et tous les acides acétoacétiques substitués qui aient été jusqu'ici préparés. Dans leur comportement, ces derniers sont tout à fait analogues avec l'acide diméthylacétoacétique. Il en résulte que l'acide qui nous intéresse est réellement l'acide acétyltriméthylènecarboxylique (1, 1).

Acétyltriméthylène.

$$CH^3CO.CH \!<\!\! \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$$

Nous venons de mentionner que l'acide acétyltriméthylènecarboxylique se décompose facilement en acide carbonique et en des huiles neutrales, étant bouilli avec de l'eau ou des acides étendus. Comme il a paru intéressant d'étudier cette réaction, nombre d'expériences de décomposition ont été faites sans que des résultats définis fussent obtenus. Au cours de ces expériences, il a été trouvé que l'acide soumis à la distillation subit une décomposition semblable en dégageant de l'acide carbonique et en formant des huiles à point d'ébullition bas. Ces huiles étant plus faciles à purifier que celles résultant de la décomposition de l'acide par l'ébullition avec de l'acide étendu, on en a entrepris l'étude de la manière que voici :

Une quantité considérable d'acide acétyltriméthylènecarboxylique a été chauffée, par portions de 5 grammes à la fois, à 200° dans une cornue combinée avec un condenseur. L'échauffement a été continué jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. Pendant l'opération, une huile incolore passait dans le condenseur en laissant dans la cornue un résidu considérable.

La portion distillée a été soumise à une distillation fractionnée dans un ballon Würtz à long col, et la fraction 100 à 125° a été recueillie à part. Celle-ci a été fractionnée à plusieurs reprises et a fourni une belle huile incolore bouillant de 112 à 113° (sous pression de 720 millimètres). L'analyse de cette huile a donné les résultats suivants :

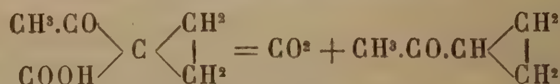
0 gr. 1915 de substance ont donné 0 gr. 1663 H^2O et 0 gr. 4994 CO^2.

---

(1) *Berichte*, t. 15, p. 1874.

	Trouvé.	Théorie. $CH^3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right.$
C	71.12 pour 100	71.42 pour 100
H	9.64	9.52
O	19.24	19.05

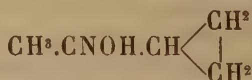
Cette substance est donc de l'acétyltriméthylène auquel l'acide acétyltriméthylènecarboxylique donne naissance par la perte d'acide carbonique :



$$\begin{matrix}CH^3.CO\\ COOH\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right. = CO^2 + CH^3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right.$$

L'acétyltriméthylène est une huile fluide et incolore, d'une forte odeur rappelant celle du camphre. Il semble être facile à polymériser, surtout étant traité par les acides. Dans ce cas, il forme des huiles à point d'ébullition élevé qui n'ont pas encore été étudiées.

L'acétyltriméthylène se combine avec l'hydroxylamine en formant un produit qui cristallise en aiguilles. Ce produit est probablement l'oxime.

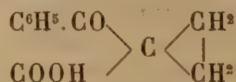


$$CH^3.CNOH.CH\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right.$$

Malheureusement, la quantité de produit dont je disposais a été trop petite pour être soumise à l'analyse.

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LE BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Acide benzoyltriméthylènecarboxylique (1, 1).



$$\begin{matrix}C^6H^5.CO\\ COOH\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right.$$

Dans mes recherches antérieures sur le benzoylacétate d'éthyle (1), j'ai démontré que ce composé entre dans toutes les réactions dans lesquelles assiste l'acétoacétate d'éthyle et qu'en raison de la faculté que possèdent ses dérivés de se cristalliser, il se prêterait mieux aux recherches synthétiques que l'acétoacétate. En étudiant l'action du bromure d'éthylène sur le benzoylacétate, j'ai trouvé que des composés s'étaient formés qui étaient exactement analogues avec ceux produits par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétoacétate d'éthyle, le groupe éthyle de ces derniers étant remplacé par le groupe benzoyle. Dans la réalisation de cette réaction, les meilleurs résultats sont obtenus par la méthode suivante :

5 grammes de sodium sont dissous dans 60 grammes d'alcool absolu et additionnés d'un mélange de 40 grammes de benzoylacétate d'éthyle et de 20 grammes de bromure d'éthylène (il faut éviter l'échauffement du mélange). Le tout est chauffé à 100° pendant six heures au bout duquel temps la réaction est terminée. Le produit est mêlé avec trois fois son volume d'eau et épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'eau et déshydratée en présence du chlorure de calcium. L'éther étant chassé, il reste une huile brun foncé composée par le benzoyltriméthylènecarboxylate d'éthyle et le benzoylacétate d'éthyle inaltéré. Cette huile est digérée avec 1 gr. 5 de sodium (dissous dans de l'alcool absolu) et 8 grammes de bromure d'éthylène pendant six heures à 100°, et traitée comme il est décrit plus haut.

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, Trans. 1884, p. 170.

De cette façon, on obtient une huile brun foncé contenant, à côté du benzoyltriméthylènecarboxylate d'éthyle, une certaine quantité de benzoylacétate d'éthyle inaltéré qu'il est difficile de séparer par distillation fractionnée. Pour cette raison, il vaut mieux transformer l'huile en acide libre à l'aide de la méthode suivante :

Le produit brut est mêlé avec un excès d'une solution concentrée de potasse alcoolique et abandonné pendant sept jours à la température ordinaire, pour que l'éther puisse être complètement saponifié. Par l'addition d'eau, une huile est précipitée qui est composée principalement par le bromure d'éthylène, l'acétophénone, et une petite quantité d'éther inaltéré. Cette huile est tirée à plusieurs reprises avec de l'éther.

La solution alcaline est alors acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu et laisse déposer une épaisse huile brunâtre qui est tirée avec de l'éther. La solution éthérée, après avoir été lavée, déshydratée et évaporée, fournit une épaisse huile brun rougeâtre qui, abandonnée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, laisse déposer une quantité considérable de cristaux.

La masse entière est pourtant mieux purifiée, étant redissoute dans une solution chaude de carbonate de soude, agitée pendant une heure avec du charbon animal et filtrée. Par cette voie, on obtient en solution un sel sodique légèrement coloré. La solution est acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu et épuisée avec de l'éther.

Etant évaporée, la solution éthérée laisse déposer une huile qui, bien que présentant une coloration foncée, se solidifie à peu près entièrement, étant abandonnée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Les cristaux sont séparés de la solution mère et deviennent incolores, la masse cristalline est dissoute dans l'éther et la solution est concentrée au bain-marie jusqu'à ce que la cristallisation ait commencé. En laissant évaporer à la température ordinaire cette solution concentrée, on obtient l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique sous forme de beaux prismes incolores qui deviennent tout à fait purs étant une fois cristallisés.

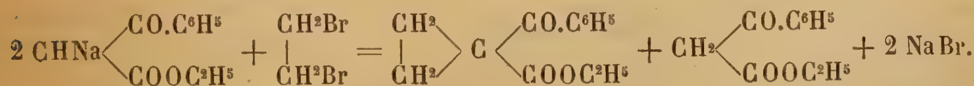
En outre de cet acide, la solution mère contient encore de l'acide benzoïque, qui peut être facilement isolé par cristallisation réitérée dans l'éther dans lequel il est plus soluble que l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique.

L'analyse de l'acide pur a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1867 de substance ont donné 0 gr. 0888 H^2O et 0 gr. 4737 CO^2.
II. — 0 gr. 2143 de substance ont donné 0 gr. 1048 H^2O et 0 gr. 5482 CO^2.

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie. $\begin{matrix} C^6H^5.CO \\ COOH \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 \\ \vert \\ CH^2 \end{matrix}$
C.	69.19	69.77 pour 100	69.47 pour 100
H.	5.28	5.43	5.27
O.	25.53	24.80	25.26

Cette substance était par conséquent de l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique (1, 1), son sel d'éther s'étant formé par l'action du bromure d'éthylène sur le benzoylacétate d'éthyle suivant l'équation :



$$2\ CHNa < \begin{matrix} CO.C^6H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2Br \\ \vert \\ CH^2Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 \\ \vert \\ CH^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.C^6H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + CH^2 < \begin{matrix} CO.C^6H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + 2\ NaBr.$$

L'acide benzoyltriméthylènecarboxylique fond de 148 à 149° en se décomposant en même temps en acide carbonique et benzoyltriméthylène. Ce dernier composé sera décrit plus bas.

Cet acide est très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone, et peu soluble dans l'eau. Dissous dans l'ammoniaque et additionné d'acide sulfurique étendu, il se précipite à l'état finement divisé. Ainsi préparé, il se dissout dans

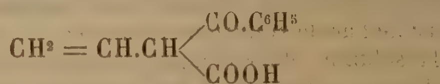
l'eau bouillante et cristallise en refroidissant en longues aiguilles incolores dont le point de fusion semble être situé un peu plus haut que celui de l'acide cristallisé dans d'autres dissolvants. Mais c'est dans l'éther que l'acide cristallise le mieux. Abandonnée à une lente évaporation, la solution éthérée laisse déposer de magnifiques prismes incolores qui ont été examinés par le professeur Haushoffer.

[L'auteur décrit ici le sel ammoniacal de cet acide.]

L'acide benzoyltriméthylènecarboxylique peut être bouilli pendant un temps prolongé avec des solutions concentrées de potasse alcoolique, sans qu'une modification appréciable en soit survenue.

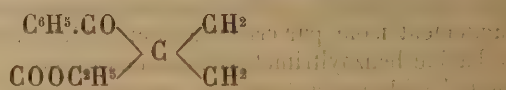
En préparant l'acide avec le sel éthéré brut, il est mieux de saponifier celui-ci à la température ordinaire, attendu que les substances qui souillent ce produit, comme le benzoylacétate d'éthyle, l'acétophénone, etc., sont susceptibles de changer en corps résineux, qui rendent très difficile la purification ultérieure de l'acide.

La stabilité de cet acide vis-à-vis des alcalis est aussi significative que celle de l'acide acétyltriméthylènecarboxylique, et il est hors de doute que sa constitution n'est pas celle d'un acide vinylbenzoylacétique substitué de la formule



Comme je l'ai démontré par des recherches ultérieures, il est impossible d'obtenir en pratique les acides benzoylacétiques par l'hydrolyse de leurs éthers à la température ordinaire. Par l'échauffement avec de la potasse, les éthers se scindent complètement sans qu'il se forme une trace des acides correspondants.

Benzoyltriméthylènecarboxylate d'éthyle (1, 1).



Pour obtenir ce composé à l'état pur, une certaine quantité de sel argentique de l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique a été mêlée avec un léger excès d'iodure d'éthyle et une petite quantité d'éther pur, et chauffée au bain-marie pendant deux heures dans un ballon muni d'un appareil à reflux. Par ce traitement, le sel argentique a été décomposé avec formation d'iodure d'argent. Après avoir été séparée du précipité d'iodure d'argent, la solution éthérée a été évaporée au bain-marie et a laissé une huile incolore. A la distillation, celle-ci passait entièrement entre 280° et 290°. Après fractionnement réitéré, la plus grande portion de cette huile passait entre 280° et 283° (sous pression de 720 millimètres). L'analyse de cette portion a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1359 de substance ont donné 0 gr. 0793 H^2O et 0 gr. 3540 CO^2.

II. — 0 gr. 1312 de substance ont donné 0 gr. 0765 H^2O et 0 gr. 3446 CO^2.

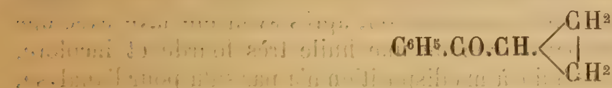
	Trouvé.			Théorie. $(C^6H^5.CO)(COOC^2H^5)>C<(CH^2)(CH^2)$	
	I.	II.			
C.	71.04	71.63	pour 100	71.56	pour 100
H.	6.48	6.47	—	6.42	—
O.	22.48	21.90	—	22.02	—

Cette substance était donc du benzoyltriméthylènecarboxylate d'éthyle (1, 1). C'est une huile incolore qui a une faible odeur aromatique et une saveur brûlante. Elle ne se solidifie pas à la température de — 10°.

Le benzoyltriméthylènecarboxylate d'éthyle distille entre 280° et 283° (sous pression

de 720 millimètres) sans se modifier. Il est saponifié par l'échauffement avec de la potasse alcoolique en régénérant l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique.

Benzoyltriméthylène.



J'ai déjà mentionné plus haut que l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique, étant chauffé à une température qui est un peu au-dessus de son point d'ébullition, se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation d'une huile jaunâtre qui ne se solidifie pas en refroidissant. Pour étudier cette décomposition, 9 grammes d'acide benzoyltriméthylènecarboxylique pur ont été chauffés dans un bain d'huile à 200° jusqu'à ce que l'acide carbonique ait cessé de se dégager. Il est resté une huile brunâtre qui a été soumise à une distillation fractionnée. La presque totalité de cette huile (6 gr. 1 environ) distillait entre 235° et 242°. Après plusieurs fractionnements, on a obtenu une huile parfaitement pure et à peu près incolore bouillant de 239 à 239°.5 (sous pression de 720 millimètres).

L'analyse a donné les résultats suivants :

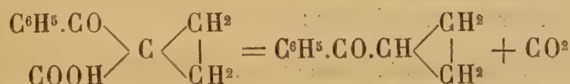
I. — 0 gr. 1730 de substance ont donné 0 gr. 1114 H^2O et 0 gr. 5205 CO^2.
II. — 0 gr. 1382 de substance ont donné 0 gr. 0920 H^2O et 0 gr. 4150 CO^2.
III. — 0 gr. 1597 de substance ont donné 0 gr. 1014 H^2O et 0 gr. 4791 CO^2.

	Trouvé.				Théorie. $C^6H^5.CO.CH.<\begin{smallmatrix}CH^2\\ \vert\\ CH^2\end{smallmatrix}$
	I.	II.	III.		
C.	82.05	81.90	81.82	pour 100	82.19 pour 100
H.	7.15	7.39	7.05	—	6.85 —
O.	10.80	10.71	11.13	—	10.96 —

La densité de vapeur de ce composé a été déterminée d'après la méthode Hoffmann. Les nombres suivants ont été obtenus :

	Trouvé.		Théorie. $C^6H^5.CO.CH<\begin{smallmatrix}CH^2\\ \vert\\ CH^2\end{smallmatrix}$
	I.	II.	
D.	5.34	5.21	5.04

Il était évident que cette substance était du benzoyltriméthylène. C'est par la perte d'acide carbonique que l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique se transforme en benzoyltriméthylène, suivant l'équation



$$\begin{matrix}C^6H^5.CO\\ COOH\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}CH^2\\ \vert\\ CH^2\end{matrix} = C^6H^5.CO.CH<\begin{matrix}CH^2\\ \vert\\ CH^2\end{matrix} + CO^2$$

Le benzoyltriméthylène est une huile incolore d'odeur aromatique qui ne se solidifie pas étant refroidie à — 10°.

L'acide benzoyltriméthylènecarboxylique donne un rendement presque théorique en benzoyltriméthylène. Dans l'expérience ci-dessus, 9 grammes d'acide devraient fournir 6 gr. 9 de benzoyltriméthylène. On en a obtenu 6 gr. 1. En tenant compte des pertes ayant lieu pendant la distillation, on voit que ce rendement s'approche bien du théorique. Ce résultat est d'autant plus curieux que la quantité d'acétyltriméthylène obtenu

par la décomposition de l'acide acétyltriméthylènecarboxylique est si peu considérable. Il résulte que les dérivés de l'acétyle semblent être moins stables que les dérivés du benzoyle.

Le benzoyltriméthylène n'est pas attaqué par le brome à la température ordinaire. Par l'échauffement, il se produit une substitution accompagnée d'un abondant dégagement d'acide bromhydrique. Le produit de substitution, après avoir été lavé avec une solution de carbonate de soude, apparaît comme une huile très lourde et incolore. Malheureusement, la quantité de cette huile à ma disposition n'a pas suffi pour l'analyse. La dissolution du benzoyltriméthylène dans le chloroforme peut être bouillie pendant un temps considérable avec du brome sans se décomposer, ce qui prouve que le benzoyltriméthylène n'est pas une combinaison non saturée.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR L'ACIDE BENZOYLTRIMÉTHYLÈNECARBOXYLIQUE (1, 1).

ω-Bromopropylphénylkétone. $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^2Br$.

J'ai signalé plus haut (p. 573) le fait que l'acide triméthylènedicarboxylique (1, 1) traité avec de l'acide bromhydrique fumant, se transforme en acide brométhylmalonique, la chaîne de triméthylène étant disloquée. Ce résultat confirme cette remarquable observation de M. Freund que la chaîne de triméthylène, bien qu'elle soit stable vis-à-vis du brome, se décompose facilement étant traitée avec de l'acide bromhydrique ou iodhydrique fumant. J'ai cru intéressant d'étudier ce fait plus profondément en soumettant au même traitement d'autres dérivés du triméthylène différemment constitués. Il a paru probable que l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique, qui cristallise en de si beaux cristaux, fournirait des produits de décomposition bien définis faciles à purifier et à examiner.

Pour l'expérience, cet acide a été obtenu à l'état finement divisé par dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par l'acide sulfurique étendu. La masse sablonneuse a été bien lavée et déshydratée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La substance sèche, mêlée avec de l'acide bromhydrique (densité 1.83), ne se dissout pas et aucune réaction immédiate n'est appréciable. Mais au bout d'une heure environ, il commence à se dégager, à la température ordinaire, de petites bulles de gaz. En agitant le liquide, on aperçoit un dégagement notable de gaz qui n'est autre que l'acide carbonique. Le dégagement de l'acide carbonique a duré une semaine environ au bout duquel temps la décomposition a été terminée et le liquide s'est divisé en deux couches, le produit de la réaction formant la couche supérieure qui était composée d'une huile d'aspect brunâtre. Celle-ci a été isolée, dissoute dans un peu d'éther et bien agitée avec une solution étendue de carbonate de soude, pour éliminer l'excès d'acide bromhydrique.

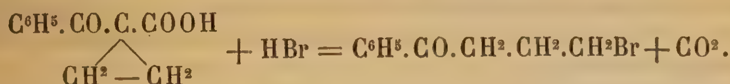
Après déshydratation à l'aide du carbonate de potasse et séparation de l'éther, il est resté une huile légèrement colorée en brun qui s'est prise bientôt en une masse cristalline. La substance assez pure a pu être débarrassée des traces de la solution mère par exposition sur des plaques poreuses.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1924 de substance ont donné 0 gr. 0849 H^2O et 0 gr. 3703 CO^2.
II. — 0 gr. 3070 de substance ont donné 0 gr. 2510 AgBr.

	Trouvé.		Théorie.
	I	II	$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^2Br$.
C	52.49	—	52.86
H	4.90	—	4.85
Br	—	35.93	35.24
O	—	—	7.05

Cette substance est, par conséquent, l'ω-bromopropylphénylkétone (1). Elle est formée par l'acide benzoyltriméthylènecarboxylique (1, 1) suivant l'équation



Cette réaction est parfaitement analogue à celle donnant lieu à la formation de l'acide γ-brométhylmalonique par l'acide triméthylènecarboxylique (1, 1).

L'ω-bromopropylphénylkétone fond de 37 à 39°. Il est aisément soluble dans les pétroles légers, l'alcool éthylique, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'acétone et l'acétate d'éthyle, mais insoluble dans l'eau. Il est précipité à l'état d'huile par l'évaporation de sa solution et ne peut pas être purifié par recristallisation. Les gouttes de cette huile se modifient immédiatement quand on y touche avec une baguette de verre.

Bouilli avec une solution étendue d'azotate d'argent, cette combinaison se décompose facilement avec formation d'un corps huileux et précipitation de bromure d'argent.

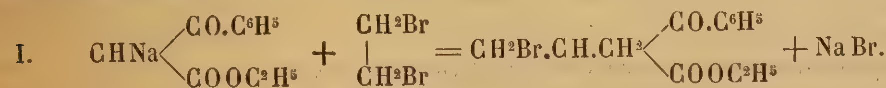
L'acide brométhylmalonique se comporte de même, étant transformé en carbobutyrolactone. Il est probable que le produit de la décomposition de l'ω-bromopropylphénylkétone est l'ω-hydroxypropylphénylkétone formée suivant l'équation :

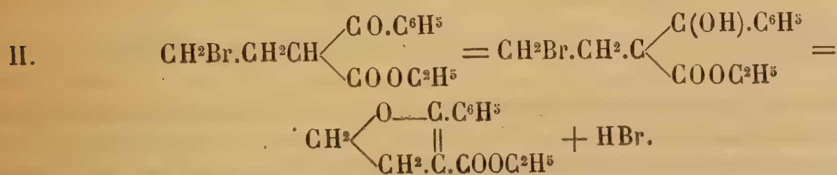
Il paraît que la potasse alcoolique produit le même effet que l'eau. L'ω-bromopropylphénylkétone se forme plus facilement lorsqu'on abandonne pendant quelque temps du benzoyltriméthylène avec de l'acide bromhydrique fumant. Il ressort de ces expériences que la chaîne fermée de triméthylène se scinde plus facilement dans le cas de dérivés de cet hydrocarbure, que dans l'hydrocarbure lui-même.

Action de l'hydroxylamine sur le benzoyltriméthylène.

La réaction du bromure d'éthylène sur le malonate d'éthyle peut être interprétée de deux manières seulement : 1) ou bien elle donne lieu à la formation des dérivés du triméthylène ; 2) ou bien ce sont les dérivés du vinyl qui en résultent.

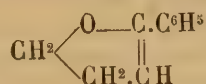
Mais, lorsque le malonate d'éthyle est remplacé par le benzoylacétate d'éthyle, une troisième interprétation devient possible, savoir que la réaction s'effectue suivant l'une des deux équations :





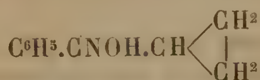
Cette réaction, bien qu'improbable, n'est pas absolument impossible, et, pour cette raison, il a été nécessaire de mettre en lumière cette question par une expérience décisive.

Suivant l'équation ci-dessus, le benzoyltriméthylène aurait pour formule



(1) Pour la nomenclature de ce corps, voyez Baeyer, *Berichte*, t. 17, p. 960.

et serait, par conséquent, un dérivé du furfurane et non une kétone. Pour conclure sur la constitution de ce corps, on n'a eu qu'à le traiter par l'hydroxylamine et à observer s'il se forme une oxime ou non. L'expérience a démontré que le benzoyltriméthylène se combine avec l'hydroxylamine, de même que toutes les autres kétones, en formant la benzoyltriméthylène oxime.



Ceci prouve que le benzoyltriméthylène renferme le groupe kétone CO et ne peut pas être, par conséquent, un dérivé du furfurane.

Pour préparer l'oxime, j'ai employé la méthode suivante :

3 grammes de benzoyltriméthylène sont dissous dans une petite quantité d'alcool et additionnés d'un mélange de 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 3 gr. de carbonate de potasse dissous dans une petite quantité d'eau. Les quantités d'alcool et d'eau employés comme dissolvants doivent être réglées de façon que le benzoyltriméthylène soit complètement dissous. Le tout est abandonné pendant une semaine environ à la température ordinaire, pour assurer l'accomplissement de la réaction, acidifié avec de l'acide sulfurique étendu et épuisé à une ou à deux reprises avec de l'éther. Après avoir été lavée avec de l'eau pour séparer autant que possible d'alcool, la solution éthérée est déshydratée et évaporée. Il en reste une épaisse huile incolore qui se solidifie, étant abandonnée pendant quelque temps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

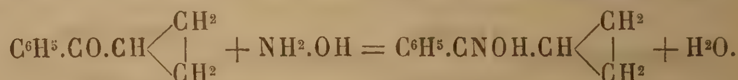
Par recristallisation dans l'éther, il est facile d'obtenir les cristaux de cette huile à l'état pur. L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — 0 gr. 2107 de substance ont donné 0 gr. 1330 H^2O et 0 gr. 5741 CO^2.

II. — 0 gr. 2748 de substance ont donné 21.5 centimètres cubes N (température = 17°; pression barométrique = 718 millimètres).

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie. $C^6H^5.CNOH.CH\langle{CH^2 \atop CH^2}$
C.............	74.31	—	74.53
H.............	7.01	—	6.84
N.............	—	8.61	8.69
O.............	—	—	9.93

La benzoyltriméthylèneoxime s'est donc formée suivant l'équation



Elle fond de 86 à 87°. Dans les huiles légères de pétrole bouillant de 50 à 70°, elle cristallise en une masse feuillée qui est incolore à l'état pur. En abandonnant à une lente évaporation la solution éthérée de benzoyltriméthylèneoxime, on peut obtenir cette substance en beaux prismes. Elle est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool, le sulfure de carbone, peu soluble dans les huiles légères de pétrole à froid. Gardée pendant longtemps, elle semble se décomposer et les cristaux changent en une huile brunâtre.

Un résultat tout différent est obtenu lorsque le benzoyltriméthylène est chauffé avec de l'hydroxylamine et de l'acide chlorhydrique dans un tube fermé, la réaction qui a lieu entre ces substances étant d'une nature beaucoup plus complexe. Lorsqu'un mélange de 4 grammes de benzoyltriméthylène, de 4 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, de 30 grammes d'alcool absolu et de plusieurs gouttes d'acide chlorhydrique est digéré, dans un tube fermé, à la température de 130 à 140°, le mélange

devient de plus en plus foncé, et au bout de six heures le tube apparaît tout à fait noir. Si une petite quantité de la substance contenue dans le tube est délayée avec de l'alcool, elle se dissout en formant une solution d'un beau bleu qui montre, en lumière diffuse, une fluorescence rouge de brique très intense.

Le produit de la réaction a été reconnu comme un mélange de chlorures des deux bases employées et, n'ayant pas réussi à l'obtenir sous forme cristalline, on a été forcé de le décomposer par l'alcali et d'examiner séparément les bases libres. Pour obtenir ces bases, le contenu de plusieurs tubes comme celui décrit plus haut a été dissous dans l'alcool, chauffé doucement au bain-marie, et agité avec une solution étendue de carbonate de soude. La coloration bleue a disparu instantanément et il s'est formé un précipité rouge brunâtre lequel, après avoir été abandonné pendant quelque temps, a été recueilli, lavé avec de l'eau pour séparer les matières inorganiques et déshydraté dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La masse rouge noirâtre ainsi obtenue a été traitée avec différents dissolvants en vue de l'obtenir sous forme cristalline, mais sans succès. Pendant ces expériences, on a trouvé que le produit n'était pas homogène et était composé de deux bases distinctes, dont l'une était très soluble dans l'éther, l'autre presque insoluble. Pour séparer ces deux bases, la substance brute a été réduite en poudre sous l'eau, épuisée à plusieurs reprises avec de l'éther pur jusqu'à ce qu'elle ait laissé un résidu insoluble. On va lire plus bas la description détaillée de ce résidu.

La solution éthérée colorée en rouge brunâtre a été lavée avec de l'eau déshydratée à l'aide du carbonate de potasse. L'éther étant chassé, il est resté une masse semisolide noirâtre qui, abandonnée en présence de l'acide sulfurique, est devenue dure et brillante; mais par aucun moyen on n'a pu l'obtenir à l'état cristallin.

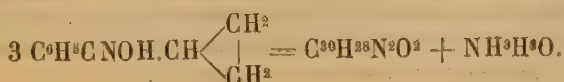
Elle a été réduite en poudre, déshydrathée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1780 de substance ont donné 0 gr. 1009 H^2O et 0 gr. 5244 CO^2.
II. — 0 gr. 1737 de substance ont donné 0 gr. 0984 H^2O et 0 gr. 5113 CO^2.
III. — 0 gr. 1824 de substance ont donné 0 gr. 1049 H^2O et 0 gr. 5384 CO^2.
IV. — 0 gr. 2188 de substance ont donné 12.4 centimètres cubes N (température = 21°; pression barométrique = 718 millimètres).
V. — 0 gr. 3055 de substance ont donné 18.1 centimètres cubes N (température = 24°; pression barométrique = 718 millimètres).
VI. — 0 gr. 2699 de substance ont donné 16.1 centimètres cubes N (température = 22°; pression barométrique = 718 millimètres).

	Trouvé.						
	I	II	III	IV	V	VI	
C....	80.35	80.28	80.45	—	—	—	pour 100.
H....	6.29	6.29	6.39	—	—	—	
N....	—	—	—	6.09	6.23	6.28	

	Théorie.
	$C^{30}H^{28}N^2O^2$
C................	80.36
H................	6.25
N................	6.25
O................	7.14

Cette base a, par conséquent, pour formule $C^{30}H^{28}N^2O^2$. Il est possible qu'elle s'est formée suivant l'équation



$$3\,C^6H^5CNOH.CH\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ |\\ CH^2\end{array}\right. = C^{30}H^{28}N^2O^2 + NH^3H^2O.$$

Cette substance est soluble dans l'acétone, l'aniline, la nitrobenzine avec formation de solution brun rouge. Elle est moins soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine et le toluène. En abandonnant à une lente évaporation la solution de cette substance dans l'acétone à la température ordinaire, la base est précipitée à l'état d'une masse semi-solide rouge brunâtre qui, étant abandonnée pour quelque temps, devient dure et frêle. Cassée, elle présente des surfaces ressemblant à celles du brai sec. Elle se dissout dans l'acide acétique en formant une solution bleu grisâtre qui contient l'acétate de la base. Traitée avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, la solution alcoolique rouge brunâtre est réduite et devient incolore. Agitée à l'air, elle s'oxyde de nouveau et prend sa coloration primitive. Distillée avec de la poudre de zinc, la base se décompose en formant des corps huileux d'une forte odeur rappelant celle de l'aniline. Distillée avec de la chaux sodée, elle laisse passer en quantité considérable une huile lourde possédant très notablement l'odeur caractéristique du benzonitrile.

Les sels de cette base s'obtiennent facilement par l'addition d'acides étendus à sa solution alcoolique. Ils sont d'un bleu très pur et possèdent une magnifique fluorescence rouge de brique. Le chlorure, qui semble être le sel le plus caractéristique de cette base, a été préparé comme il suit :

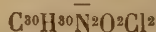
Une solution concentrée de la base dans l'éther a été déshydratée en présence du carbonate de potasse et saturée, après filtration, par l'acide chlorhydrique gazeux. De cette façon, le chlorure a été précipité à l'état d'une masse amorphe bleue. Celle-ci a été rapidement recueillie, bien lavée avec de l'acide chlorhydrique en solution éthérique et abandonnée dans le vide d'un dessiccateur contenant en partie du carbonate de potasse en morceaux, en partie de l'acide sulfurique. Après la séparation de l'excès d'acide chlorhydrique, on a obtenu une masse bleu foncé possédant un magnifique éclat cuivrique et ressemblant à tous les égards à l'indigo.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 2120 de substance ont donné 0 gr. 1100 H^2O et 0 gr. 5390 CO^2.
II. — 0 gr. 2012 de substance ont donné 0 gr. 1057 H^2O et 0 gr. 5150 CO^2.
III. — 0 gr. 2203 de substance ont donné 11.5 centimètres cubes N (température = 21°; pression barométrique = 717 millimètres).
IV. — 0 gr. 2078 de substance ont donné 0 gr. 1141 AgCl.
V. — 0 gr. 3795 de substance ont donné 0 gr. 2160 AgCl.

	Trouvé.					
	I	II	III	IV	V	
C.......	69.34	69.53	—	—	—	pour 100.
H.......	5.76	5.83	—	—	—	
N.......	—	—	5.48	—	—	
Cl......	—	—	—	13.59	14.08	

Théorie.



	$C^{30}H^{30}N^2O^2Cl^2$
C................	69.09 pour 100
H................	5.76
N................	5.37
Cl................	13.63
O................	6.14

On voit que cette substance avait pour formule $C^{30}H^{30}N^2O^2Cl^2$.

Elle est soluble dans l'eau chaude, plus soluble dans l'alcool, avec formation de belles solutions bleu d'indigo qui possèdent une fluorescence rouge de brique. Si la solution alcoolique est chauffée avec de la poudre de zinc et un peu d'acide chlorhydrique, le bleu change en couleur d'œillet et disparaît à la fin entièrement. Après avoir filtré et agité à l'air, on obtient une solution cramoisie qui possède une fluorescence rouge plus intense que celle de la substance originelle.

Si la dissolution de ce chlorure dans l'alcool est additionnée de chlorure de platine, le chloroplatinate est précipité à l'état d'une masse amorphe noir bleuâtre laquelle, après avoir été recueillie, lavée avec de l'eau, et déshydratée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, a donné à l'analyse les nombres suivants :

0 gr. 2536 de substance ont donné 0 gr. 0559 de platine.

	Trouvé.	Théorie.
	—	$(C^{30}H^{30}N^2O^2Cl^2)PtCl^4$
Pt.	22.04	22.76 pour 100.

Le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est certain que la base de la matière colorante décrite plus haut a pour formule empirique $C^{30}H^{28}N^2O^2$ et est susceptible de former, avec deux molécules d'acide, des sels tels que

$$(C^{30}H^{28}N^2O^2), 2\,HCl.$$

Sur la structure de cette base, je n'ai jusqu'ici aucunes données.

L'autre base produite par l'action de l'hydroxylamine sur le benzoyltriméthylène, lavée (après extraction de la base $C^{30}H^{28}N^2O^2$) avec de l'eau et déshydratée, présentait une masse qui ressemblait à s'y méprendre à du phosphore amorphe.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1453 de substance ont donné 0 gr. 0707 H^2O et 0 gr. 4107 CO^2.
II. — 0 gr. 1167 de substance ont donné 0 gr. 0576 H^2O et 0 gr. 3302 CO^2.
III. — 0 gr. 1321 de substance ont donné 0 gr. 0630 H^2O et 0 gr. 3738 CO^2.
IV. — 0 gr. 1470 de substance ont donné 10.6 centimètres cubes N ($t = 22°$; bar. = 716 millimètres).
V. — 0 gr. 2025 de substance ont donné 14.5 centimètres cubes N ($t = 20°$; bar. = 716 millimètres).

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	77.08	77.17	77.17	—	—
H.	5.41	5.48	5.29	—	—
N.	—	—	—	7.68	7.73

	Théorie.
	$(C^{11}H^9NO)n$
C.	77.19
H.	5.26
N.	8.18
O.	9.36

Il paraît, par conséquent, que cette base a pour formule $(C^{11}H^9NO)n$, peut-être,

$$C^{33}H^{27}N^3O^3.$$

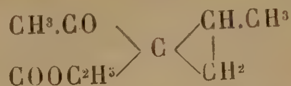
Elle est peu soluble dans l'alcool bouillant, la benzine et le toluène et aisément soluble dans l'acétone, l'aniline et la nitrobenzine avec formation de solutions brun rougeâtre dont elle est précipitée, par évaporation, à l'état d'une masse amorphe. Tous les essais faits en vue de l'obtenir à l'état cristallin ont échoué.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique alcoolique en formant une solution violet verdâtre qui a la même fluorescence que les sels de la base $C^{30}H^{28}N^2O^2$, bien qu'en un degré moins haut.

Dans l'acide sulfurique, elle se dissout en formant une solution vert d'olive. Par l'addition d'eau, une masse amorphe verte est précipitée qui est peut-être le sulfate de cette base.

ACTION DU BROMURE DE PROPYLÈNE SUR L'ACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE.

Acétylméthyltriméthylènecarboxylate d'éthyle (1, 2, 1).



Afin de déterminer si la méthode de formation des dérivés du triméthylène, méthode que nous avons décrite plus haut, est d'une application générale, il a été nécessaire d'étudier l'action qu'exerce sur l'acétoacétate d'éthyle un autre bromure d'une constitution analogue avec celle du bromure d'éthylène. Dans ce but, on a choisi le bromure de propylène $CH^3.CHBr.CH^2Br$ et la réaction a été réalisée ainsi qu'il suit :

4 gr. 6 de sodium ont été dissous dans 60 grammes d'alcool absolu et additionnés d'un mélange de 26 grammes d'acétoacétate d'éthyle et 21 grammes de bromure de propylène. Le tout a été bien refroidi pendant toute la durée de l'opération.

Ce mélange, après avoir été chauffé ensuite à 100° pendant 10 heures, a manifesté une réaction neutre, ce qui prouvait que la réaction était achevée. Après addition d'eau, le produit huileux a été épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther et la solution éthérée a été déshydratée en présence du chlorure de calcium. L'huile qui est restée après la séparation de l'éther a été chauffée pendant 10 heures à 100° avec 23 grammes de sodium (dissous dans 35 grammes d'alcool absolu) et 12 grammes de bromure de propylène.

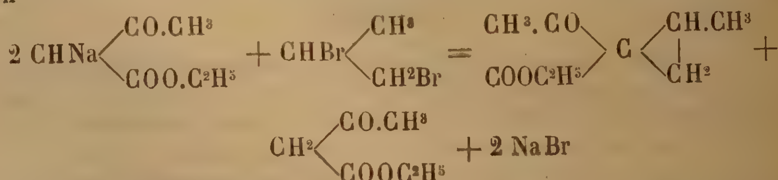
Le produit a été isolé comme dans les expériences précédentes, et soumis à la distillation fractionnée. Après une petite quantité de bromure de propylène inaltéré, il a passé, entre 180° et 230°, une substance qui constituait la plus grande portion du produit et une épaisse huile noirâtre est restée dans la cornue. La fraction 180 et 230° a été purifiée par distillation réitérée et obtenue à l'état d'une huile incolore bouillant de 215 à 217° (sous pression de 720 millimètres).

L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1813 de substance ont donné 0 gr. 1375 H^2O et 0 gr. 4225 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $\begin{matrix}CH^3.CO\\COOC^2H^5\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH.CH^3\\|\\CH^2\end{matrix}$
C	65.35	63.53
H	8.42	8.24
O.	28.03	28.23

Cette huile était, par conséquent, de l'acétylméthyltriméthylènecarboxylate d'éthyle et s'est formée par l'action du bromure de propylène sur l'acétoacétate d'éthyle suivant l'équation



L'acétylméthyltriméthylènecarboxylate d'éthyle est une huile incolore d'une forte odeur, bouillant de 215 à 217° (sous pression de 720 millimètres). Refroidie à — 10°, elle devient épaisse et semble susceptible de cristallisation. Le rendement en cette substance n'est pas bon, une grande quantité d'huiles bouillant à une température élevée se formant en même temps qu'elle.

Acide acétylméthyltriméthylènecarboxylique (1, 2, 1).

Afin d'obtenir cet acide, son éther pur a été mêlé avec un excès d'une solution modérément concentrée de potasse alcoolique et abandonné pendant sept jours à la température ordinaire, au bout duquel temps l'hydrolyse a été à peu près complète. Le produit a été étendu avec de l'eau et les traces d'huile inaltérée ont été séparées par extraction avec de l'éther. Acidifiée avec de l'acide sulfurique étendu, la solution du sel potassique de l'acide devient un peu trouble et ne laisse pas déposer de cristaux. Pour cette raison, le produit a été épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther et la solution éthérée a été bien lavée avec de l'eau, pour séparer autant d'alcool que possible, et déshydratée à l'aide du chlorure de calcium. L'éther étant chassé, il est resté une huile à peu près incolore, laquelle, abandonnée pendant quelques jours dans le vide en présence de l'acide sulfurique, n'a pas formé de cristaux. Pour la purifier mieux, elle a été dissoute dans une petite quantité d'ammoniaque étendue, agitée avec du charbon animal et filtrée. Par ce traitement toute trace de matière colorante a été séparée. Acidifié avec de l'acide sulfurique étendu et épuisé avec de l'éther, le produit a fourni une épaisse huile incolore qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

0 gr. 2021 de substance ont donné 0 gr. 1369 H^2O et 0 gr. 4347 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $(CH^3.CO)(COOH) > C < (CH.CH^3)(CH^2)$
C.	58.66	59.15
H.	7.52	7.05
O.	33.82	33.80

C'était, par conséquent, l'acide acétylméthyltriméthylènecarboxylique (1, 2, 3). Bouilli avec la potasse alcoolique, cet acide ne se décompose pas. Chauffé dans un tube à essais, il se scinde en acide carbonique et en une huile à point d'ébullition bas qui a la même odeur singulière que l'acétyltriméthylène. Je n'ai pas pu analyser cette substance, mais je crois qu'elle est probablement composée d'acétylmétyltriméthylène.

L'acide acétylméthyltriméthylènecarboxylique est facilement soluble dans l'eau, mais il l'est moins que l'acide acétyltriméthylènecarboxylique.

[L'auteur a préparé le sel ammoniacal de cet acide.]

Il est donc évident d'après les expériences qui viennent d'être décrites, que l'action du bromure de propylène sur l'acétoacétate d'éthyle est exactement pareille à celle du bromure d'éthylène, de sorte que cette méthode de formation de dérivés du triméthylène paraît être d'une application générale.

Je termine cette partie de mon travail par un tableau qui représente tous les composés qui y sont mentionnés.

Bases produites par l'action de l'hydroxylamine sur le benzoyltriméthylène.

I. $C^{30}H^{28}N^2O^2$ — Chlorhydrate = $C^{30}H^{28}N^2O^2, 2HCl$; Chloroplatinate = $C^{30}H^{20}N^2O^2, H^2PtCl^6$.

II. $(C^{11}H^9NO)^2 = C^{33}H^{27}N^3O^3$ (?).

FORMULE.	NOMS.	POINT DE FUSION.	POINT D'ÉBULLITION (pression 720mm) non corrigé.	POINT D'ÉBULLITION des sels éthérés (pression 720mm) non corrigé.
CH^2 $CH^2 — CH^2$	Triméthylène	Gaz.	—	—
$CH.COOH$ $CH^2 — CH^2$	Acide triméthylène carboxylique	18 à 19°	182 à 184°	133 à 134°
$COOH.C.COOH$ $CH^2 — CH^2$	Acide triméthylène dicarboxylique (1, 1).	140 à 141°	—	210°
$CH.COOH$ $CH^2 — CH.COOH$	Acide triméthylène dicarboxylique (1, 2).	137°	—	—
$COOH.C.COOH$ $CH^2 — CH.COOH$	Acide triméthylène tricarboxylique (1, 1, 2). .	184°	—	276° (760mm)
$C.COOH$ $COOH.CH — CH.COOH$	Acide triméthylène tricarboxylique (1, 2, 3). . .	145 à 150°	—	—
$COOH.C.COOH$ $COOH.CH — CH.COOH$	Acide triméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 3).	95 à 100°	—	245 à 247° (85mm)
$CH^3.CO.CH<(CH^2 \mid CH^2)$	Acétyltriméthylène.	Liquide.	112 à 113°	—
$C^6H^5.CO.CH<(CH^2 \mid CH^2)$	Benzoyltriméthylène. . . .	Liquide.	239 à 239°5	—
$CH^3.CO.C.COH$ $CH^2 — CH^2$	Acide acétyltriméthylène-carboxylique (1, 1) . .	Liquide.	—	197 à 200°
$C^6H^5.CO.C.COOH$ $CH^2 — CH^2$	Acide benzoyltriméthylène carboxylique (1, 1).	148 à 149°	—	280 à 283°
$CH^3.CO.C.COOH$ $CH^2 — CH.CH^3$	Acide acétylméthyltriméthylènecarboxylique (1, 2, 1)	Liquide.	—	215 à 217°
$C^6H^5.CNOH.CH<(CH^2 \mid CH^2)$	Benzoyltriméthylène-oxime	86 à 87°	—	—
$CH^2Br.CH^2.CH<(COOH, COOH)$	Acide γ-bromélhylmalonique.	116 à 117°	—	—
$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^2Br$	ω-bromopropylphénylkétone.	37 à 39°	—	—
$(C^6H^5.CH^2)(C^6H^5.CH^2)>C<(COOH)(COOH)$	Acide dibenzylmalonique.	170 à 172°	—	—

J. E.

QUELQUES NOTES SUR L'ESSAI DES SOIES AU POINT DE VUE CHIMIQUE

Par Jules Persoz.

I. — *Dosage de la charge.*

Le fabricant de tissus a souvent intérêt à connaître la quantité de charge qui a été ajoutée aux soies teintes, et plus particulièrement aux soies noires.

Il est utile de rappeler dès à présent que l'on calcule cette charge, non pas d'après l'augmentation de poids de la fibre cuite, mais bien d'après celle de la fibre écrue. Les 20 à 25 pour 100 qu'il faut faire reprendre à la soie décreusée pour la ramener au poids de l'écru ne comptent pas et ne donnent que des *poids pour poids*.

1° Le titrage offre une solution très simple du problème lorsque l'on connaît les titres respectifs t et T de la soie en écru et après teinture; la charge pour cent sera exprimée, en effet, par la formule :

$$C = 100 \frac{T - t}{t} \quad [1].$$

Mais si l'on ne possède aucune indication sur le titre du fil écru, et c'est le cas le plus fréquent, il faut recourir à d'autres moyens.

2° La méthode habituellement suivie consiste à peser un échantillon de la soie à essayer, à le déteindre ou *démonter*, aussi bien que possible, sans l'altérer, et à le peser de nouveau, après l'avoir laissé sécher dans la salle même où l'on avait établi son poids primitif.

Une ébullition prolongée avec du bioxalate de potasse ou des traitements réitérés à l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique et d'acide oxalique, alternant avec quelques bains légers de carbonate de soude, suffisent en général pour enlever assez bien la charge de la soie et ramener la fibre à une couleur cachou clair. Ces moyens n'ont, d'ailleurs, rien d'absolu et peuvent varier suivant le plus ou moins de succès des opérations.

Souvent, nous nous servons d'un bain très faible et tiède de soude caustique, ou encore d'un lait de chaux, pour détruire le fond de bleu de Prusse qui rend la teinture fort résistante.

Quelquefois aussi, nous avons recours aux sulfures alcalins destinés à enlever les composés d'étain contenus dans la fibre et à réveiller les propriétés actives du fer devenu difficilement soluble dans les acides.

Quoi qu'on fasse, les résultats de cette méthode laissent beaucoup à désirer, parce que dans les traitements par les réactifs, on ne sait pas au juste où il faut s'arrêter. On court ainsi le risque ou de ne pas enlever suffisamment la teinture et les composés métalliques, ou d'attaquer la fibre elle-même.

En même temps qu'elle se dépouille de ses éléments tinctoriaux, la matière soyeuse se décreuse aussi plus ou moins, de sorte que, dans le cas des schappes ou des souples qui contiennent encore après teinture une notable quantité ou la majeure partie de leur grès, la perte éprouvée par la fibre ne provient pas seulement de la charge. Mais jusqu'à quel point la fibre est-elle décreusée? On l'ignore.

En conséquence, il nous semble utile, après avoir déteint en grande partie la soie, d'achever de la cuire au savon pendant une demi-heure, afin de l'amener à un état bien déterminé. Un décreusage à l'ammoniaque peut même être préférable, car, d'après les expériences suivies faites à Lyon, cet agent dépouille mieux encore la soie de son grès que le savon (1) et ne risque pas, comme ce dernier, d'abandonner des acides gras sur la fibre.

(1) *Laboratoire d'études de la soie*, 2e année, p. 51.

Si l'on désigne par p le poids de l'échantillon primitif, par p' celui de l'échantillon déteint et décreusé, la charge pour cent calculée sur le poids de la matière soyeuse cuite serait :

$$C = 100 \frac{p - p'}{p'}$$

Mais il est d'usage, ainsi que nous l'avons dit, d'évaluer la charge en partant du poids de l'écru. Si donc, au moment de sa mise en teinture, la fibre contenait n pour 100 de grès, le résultat ci-dessus deviendrait :

$$C = 100 \frac{p - p' \frac{100}{100 - n}}{p' \frac{100}{100 - n}} \quad [2]$$

et, en conséquence, beaucoup plus faible.

On pourrait attribuer une quantité moyenne de grès de 23 pour 100, par exemple, aux soies proprement dites et de 8 pour 100 aux schappes.

3° Il y a un certain nombre d'années, un savant regretté, M. Sainte-Claire-Deville, avait proposé, pour évaluer la charge, de faire un dosage d'azote permettant d'établir la quantité de matière soyeuse contenue dans la fibre. Nous avons rappelé ailleurs cette indication (1).

Plus tard, M. Marius Moyret, de Lyon, a mis en pratique cette méthode (2). Il démonte la fibre par des procédés différents, selon qu'il a affaire à des *soies cuites* ou à des *soies écrues* et à des *souples*, en évitant, dans ce cas, d'en enlever le grès.

On pèse environ 2 grammes de matière, qu'on démonte et dessèche à nouveau, puis on coupe la soie très fin pour la mélanger intimement avec de la chaux sodée et opérer le dosage de l'azote d'après la méthode de Will et Warrentrapp.

De nombreuses analyses effectuées de cette façon sur de la soie écrue ou cuite, et renfermant 10 pour 100 d'humidité, c'est-à-dire se trouvant à l'état *conditionné,* ont conduit M. Moyret à admettre que cette fibre contenait sensiblement 17.6 pour 100 d'azote.

Cette manière de procéder nous paraît offrir un inconvénient grave. En effet, pendant que l'on opère la division de la fibre, on est exposé à ce que ses duvets s'envolent sous le moindre souffle, sans qu'on s'en aperçoive. Une telle crainte ne semble que trop justifiée par ce qui se passe lorsqu'on dose par effilochage la chaîne et la trame d'un tissu duveteux. Si l'on a pris le poids du morceau d'étoffe avant de l'effiler, on constate que le total des pesées de la chaîne et de la trame est toujours inférieur au poids primitif de l'ensemble, quelques précautions que l'on ait observées durant le travail.

D'autre part, on n'arrive pas à réduire la soie en filaments assez courts. Ils s'agglomèrent quand on les triture dans le mortier et ne se prêtent point à un mélange homogène et intime avec la chaux sodée.

Nous avons donc songé à traiter la soie autrement qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent et à la rendre tout à fait friable, c'est-à-dire apte à se réduire en poudre par la trituration.

Essayant d'abord l'acide sulfurique, nous étions arrivé par tâtonnements à reconnaître qu'une solution à 5 pour 100 de ce réactif donnait des résultats relativement satisfaisants. Une échevette de soie bien imprégnée du liquide, puis exprimée et exposée pendant quelques heures dans une étuve à 120°, se pulvérise aisément. Avec un peu moins d'acide, la matière se feutre au lieu de se broyer. Au contraire, s'il y en a un excès, le réactif ne pouvant pas se combiner en totalité avec la soie, elle ne se dessèche plus et reste poisseuse. Dans ce cas, outre que l'acide sature une grande quantité d'alcali,

(1) Voir *Essai sur le Conditionnement*, 1878, p. 487.

(2) Voir *Le Textile de Lyon*, livraison du 25 octobre 1880, p. 93.

il offre l'inconvénient de faire prise lors de son contact avec la chaux sodée. On réussirait donc difficilement à nettoyer le mortier de façon à ne rien perdre.

L'acide chlorhydrique nous a fourni des résultats bien préférables. Il ne rend jamais la matière poisseuse; la fibre demeure toujours sèche et très cassante au sortir de l'étuve, l'excès d'acide disparaissant par la chaleur. Toutefois, comme le réactif concentré dissoudrait la soie, on doit l'étendre de deux ou trois fois son volume d'eau. On laisse séjourner l'échantillon quelques instants dans la solution acide et on l'abandonne à l'air avant de le dessécher à l'étuve.

Pour éprouver de la part de l'acide tout l'effet désirable, la soie doit se bien mouiller et, en conséquence, avoir été parfaitement dégraissée.

Par ce traitement, la soie noire chargée devient aussi friable que la soie non chargée et se réduit au mortier en poudre impalpable. On pourrait donc l'y soumettre directement lorsqu'elle a été teinte en cuit; néanmoins, nous croyons utile de la démonter auparavant, comme il a été exposé plus haut, quand ce ne serait que pour diminuer le volume de la matière organique étrangère à l'analyse.

En procédant de la façon précédente, on trouve dans la soie une proportion d'azote un peu supérieure à celle indiquée par M. Moyret et qui se rapproche de 18 pour 100. C'est ce chiffre que nous serions plus enclin à adopter.

La quantité d'azote ayant été déterminée dans un échantillon déteint et cuit, on calculera facilement le poids correspondant de la matière soyeuse pure ou *fibroïne*, et ensuite, à l'aide de la formule [2], la proportion pour cent de la charge.

II. — *Recherche de l'étain.*

L'usage s'est beaucoup répandu, dans ces dernières années, de charger les soies, même les écrus, avec des préparations d'étain, généralement le bichlorure employé libre ou à l'état de sel double, en bain à 30° Baumé environ, des passages ultérieurs en carbonate alcalin déterminant la fixation de l'oxyde métallique dans les pores de la fibre.

La méthode ordinairement suivie pour rechercher cette charge consiste à incinérer une portion de la fibre et à analyser la cendre au chalumeau. Ce traitement long et pénible n'est pas toujours très sûr et ne se prête point facilement à un dosage exact.

Nous trouvons plus avantageux d'opérer par le moyen suivant, qui est fort rapide :

On introduit dans un tube d'essai une petite quantité de la soie à essayer et on la chauffe pendant quelques instants avec de l'acide chlorhydrique concentré ajouté en quantité justement suffisante pour provoquer une dissolution complète. On étend d'eau le liquide, on le filtre, s'il donne un trouble sensible, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. S'il y a de l'étain, même en quantité extrêmement faible, on obtient aussitôt un précipité de sulfure jaune facile à caractériser.

En quelques minutes, on peut effectuer ainsi un essai qualitatif.

Nous n'avons pas à insister sur les différentes circonstances qui peuvent se présenter lorsque, à côté de l'étain, la soie contient d'autres métaux sulfurables en solution acide. Il n'y a là pour les chimistes aucune difficulté.

III° *Analyse d'un mélange de soie du mûrier et de soie sauvage ou Tussah.*

La soie sauvage (1) se distingue aisément au microscope d'avec celle du mûrier; nous avons reconnu qu'elle peut s'en différencier encore par le caractère chimique suivant. Elle ne se dissout bien dans le chlorure de zinc bouillant que si le réactif est concentré et marque au moins 60° à l'aréomètre Baumé, tandis que la soie du mûrier disparaît déjà rapidement quand ce liquide est étendu à 45° Baumé.

Il en résulte que si l'on veut doser un mélange des deux soies, on n'a qu'à le traiter à l'ébullition pendant une minute par le dernier réactif, qui dissoudra la soie du mûrier sans attaquer sensiblement l'autre.

---

(1) Des bombyx pernyi, mylitta, etc.

RAPPORT SUR L'AURAMINE

Par M. C. Graebe, professeur de chimie, à Genève (1).

L'auramine appartient au groupe des matières colorantes que l'on prépare depuis quelques années à l'aide de la tétraméthyldiamidobenzophénone. Ce dernier corps avait été obtenu, en 1876, par M. Michler, comme produit de l'action de l'oxychlorure de carbone (gaz phosgène) sur la diméthylaniline. C'est à M. le docteur Kern, de Bâle, que revient le mérite d'avoir introduit dans l'industrie la préparation et l'emploi d'une substance aussi difficile à obtenir que le gaz phosgène. Dans la fabrique de la « Gesellschaft für chemische Industrie », à Bâle, et au commencement de l'année 1883, M. Kern a préparé, pour la première fois en grand, l'oxychlorure de carbone, la tétraméthyldiamidobenzophénone et une matière colorante connue sous le nom de violet cristallisé. (Chlorhydrate d'hexaméthylrosaniline, d'après les recherches de M. A.-W. Hofmann.)

Pour transformer cette kétone de Michler en un dérivé du triphénylméthane, M. Kern a utilisé des réactions analogues à celles qui ont conduit M. Hemilian à la synthèse de cet hydrocarbure par condensation du benzhydrol et du benzol. Dans les premières expériences de M. Kern, l'acétone mentionnée a été d'abord réduite en tétraméthyldiamidobenzhydrol et ce dernier corps a donné par condensation avec la diméthylaniline un leucodérivé qui par oxydation se transforme en violet cristallisé. Les détails de ce procédé sont décrits dans un brevet de la « Badische Anilin et Soda Fabrik » (voir *Moniteur scientifique*, 1884, février, p. 179).

D'après une convention passée entre la « Gesellschaft für chemische Industrie » à Bâle et la « Badische Anilin et Soda Fabrik », ces travaux furent continués en même temps dans les deux usines et ce sont les recherches faites en commun par M. Kern et par M. Caro qui ont développé cette industrie dans la direction suivante. Le premier résultat ainsi obtenu fait l'objet d'un brevet pris au mois d'août 1883 (*Moniteur scientifique*, 1883, p. 1124), d'après lequel on obtient des matières colorantes violettes par l'action directe de l'oxychlorure de carbone sur la diméthylaniline ou des bases analogues en présence du chlorure d'aluminium. S'appuyant sur les résultats d'une synthèse de MM. Caro et Graebe qui avaient obtenu de l'aurine par condensation de la dioxybenzophénone et du phénol sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, MM. Caro et Kern sont parvenus un peu plus tard à condenser la kétone de Michler avec des bases aromatiques, à l'aide du trichlorure de phosphore, de l'oxychlorure de phosphore ou d'autres chlorures et ont ainsi obtenu directement le violet cristallisé et d'autres dérivés violets et bleus du type des rosanilines substituées. Ces résultats importants sur lesquels se base actuellement la fabrication de ces matières colorantes font l'objet d'un autre brevet de la « Badische Anilin et Soda Fabrik » pris vers la fin de l'année 1883 (*Moniteur scientifique*, 1884, avril, p. 338).

Quelque temps après, en poursuivant leurs études sur l'emploi industriel de la tétraméthyldiamidobenzophénone MM. Kern et Caro ont fait la découverte de l'auramine qui occupe une place tout à fait à part parmi les matières colorantes. Le brevet date du commencement de l'année 1884 (*Moniteur scientifique*, 1884, août, p. 847). Ce produit, livré aux teinturiers depuis l'année 1884, a obtenu un grand succès, comme matière colorante jaune, principalement parce qu'elle peut être mélangée avec d'autres matières colorantes basiques, qui se fixent sur le coton mordancé au tannin.

---

(1) En nous envoyant ce rapport, M. Graebe nous écrit : « Je pense que le travail que je vous envoie trouve sa vraie place dans votre journal dans lequel vous avez publié les différents brevets concernant les matières colorantes dont j'ai fait mention dans ce rapport. C. GRAEBE. »

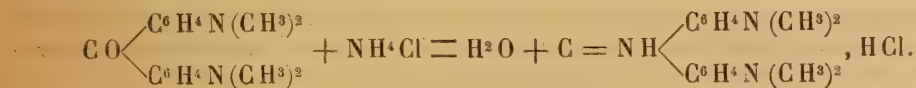
15 avril 1887. Dr Q.

Au point de vue théorique, l'auramine présente également un certain intérêt, car elle possède une tout autre constitution que celle des matières colorantes jaunes connues jusqu'à présent. J'ai donc commencé à ce sujet une étude analytique, en collaboration avec M. le docteur Schudel, étude dont voici les premiers résultats :

Pour nos recherches, nous avons employé l'auramine 0 de la Société badoise. Cette auramine est le chlorhydrate d'une base incolore. Le meilleur procédé de purification consiste à la faire cristalliser dans l'alcool, d'où elle se dépose sous forme de paillettes d'un jaune doré. Ce sel a la composition $C^{17}H^{21}N^3, HCl + H^2O$; chauffé jusqu'à 145-150°, il perd exactement la quantité d'eau correspondant à une molécule. Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide. Après refroidissement des solutions aqueuses, saturées à chaud, on obtient une belle cristallisation de paillettes jaunes qui, vues sous le microscope, ont la forme de tables hexagonales. Les solutions étendues sont jaunes et absorbent la partie la plus réfrangible du spectre, jusqu'à la ligne *b* de Frauenhofer ; dans la partie rouge, il n'y a qu'une faible absorption.

Les solutions concentrées, avant tout celles saturées à chaud, ont une couleur brune jaunâtre. A l'aide de l'appareil spectral, on observe que la partie absorbée s'étend d'autant plus que les solutions examinées sont plus concentrées, de sorte que, pour une certaine concentration, on ne voit plus qu'une bande lumineuse comprise entre les divisions 27 et 62 de l'échelle de Bunsen et Kirchhoff; cette bande commence donc près de la ligne *b* de Frauenhofer et finit dans le vert, au milieu, entre D et E. — Le spectre d'absorption le plus caractéristique est fourni par les solutions concentrées, préparées et examinées à chaud. Ce spectre est formé d'une bande brillante comprise entre les divisions 28 et 42 dans le rouge, et d'une seconde bande beaucoup moins lumineuse dans le jaune, s'étendant de la division 52, jusqu'à la division 56. Outre ce chlorhydrate qui forme l'auramine et qui ne renferme qu'une molécule d'acide chlorhydrique, nous en avons obtenu un autre, $C^{17}H^{23}N^3, 2HCl$, en traitant la base de l'auramine dissoute dans l'alcool avec de l'acide chlorhydrique gazeux.

La *base de l'auramine* s'obtient en décomposant l'auramine par un alcali. Elle est incolore, mais en présence de l'air elle se colore rapidement en jaune. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et fond à 136°. Les analyses ont souvent donné moins d'azote que la quantité calculée pour la formule $C^{17}H^{21}N^3$; mais la base obtenue à l'aide de l'auramine bien purifiée a une composition correspondant exactement à cette formule. Elle ne renferme ni eau de cristallisation, ni eau de constitution. Il résulte de ces analyses, et de la méthode de préparation qui consiste à chauffer la tétraméthyldiamidobenzophénone avec du chlorure d'ammonium et du chlorure de zinc, que l'auramine se forme par remplacement de l'oxygène de la kétone par le groupe NH.



$$CO\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + NH^4Cl = H^2O + C = NH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right., HCl.$$

Parmi les autres sels caractéristiques de ce corps, il faut principalement mentionner l'iodhydrate et le sulfocyanate.

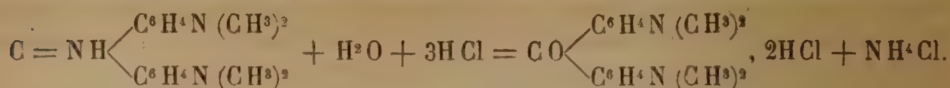
Iodhydrate. — Les solutions d'auramine sont précipitées par l'iodure de potassium. On obtient un sel jaune presque insoluble dans l'eau, dont la composition correspond à la formule : $C^{17}H^{23}N^3, HI$.

Le *sulfocyanure* est également presque insoluble dans l'eau et fond à 200-210°.

La formule de constitution de l'auramine, donnée plus haut, rend parfaitement compte des réactions de ce corps.

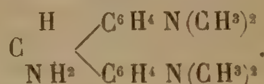
En chauffant une solution d'auramine avec de l'acide chlorhydrique, on observe rapidement une décoloration. Si on précipite cette solution par un alcali ou par l'ammoniaque, on obtient de la tétraméthyldiamidobenzophénone parfaitement pure.

Cette décomposition est donc la réaction inverse de la formation de l'auramine :



$$C = NH\left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array}\right. + H^2O + 3HCl = CO\left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array}\right., 2HCl + NH^4Cl.$$

En dissolvant l'auramine dans l'alcool et en y ajoutant de l'amalgame de sodium, on obtient, après quelque temps, un dépôt de cristaux incolores, dont l'analyse conduit à la formule d'une tétraméthyltriamidobenzophénone :



$$C\begin{array}{l} H \\ NH^2 \end{array}\left\langle \begin{array}{l} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array}\right..$$

Ce produit de réduction est très caractéristique pour l'auramine. Il est très peu soluble dans l'alcool froid, un peu mieux dans l'alcool chaud et cristallise en petites colonnes fondant à 135°. Cette nouvelle base se dissout dans l'acide chlorhydrique, et dans l'acide sulfurique étendu, en formant des solutions incolores ou peu colorées. Mais mise en présence de l'acide acétique concentré, elle donne une solution d'une belle et intense coloration bleue. L'acide acétique étendu la dissout avec une coloration beaucoup plus claire, qui devient d'un bleu foncé en chauffant le liquide. Refroidi, ce dernier se décolore après peu de temps.

Nous avons essayé, mais en vain, de préparer un dérivé nitrosé ou acétylé de l'auramine. Néanmoins, je crois que la formule donnée plus haut est vraisemblable.

Je me propose de poursuivre l'étude de cette matière colorante.

LA COMPOSITION DU CHROMATE NEUTRE DE QUININE

Par le docteur O. Hesse (1).

D'après le docteur de Vrij, son nouvel essai par le chromate neutre de potassium servirait non seulement à déterminer avec une grande exactitude la cinchonidine du sulfate de quinine, mais encore à y doser la quinine elle-même.

A l'effet de ce dernier dosage, il suffirait de dissoudre 5 grammes de sulfate de quinine dans 500 centimètres cubes d'eau bouillante, puis d'ajouter 1 gr. 2 de chromate neutre de potassium dissous dans un peu d'eau chaude; on laisse refroidir pendant douze heures, on recueille sur un filtre les cristaux qui se sont déposés, on les lave à l'eau distillée, et on les pèse, après les avoir séchés à l'air.

Mais comme le chromate de quinine n'est pas complètement insoluble dans l'eau, il y a lieu d'ajouter, à la quantité observée, 0 gr. 05 par chaque 100 centimètres cubes d'eau mère et d'eau de lavage, afin d'obtenir la quantité réelle de chromate fournie par le sulfate; c'est sur cette base qu'on calcule le résultat, d'après la formule :

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, CrO^4H^2,$$

que de Vrij affirme avoir trouvée pour représenter la composition du chromate de quinine.

Ayant été forcé, pour divers motifs, d'avoir des doutes sur l'exactitude de la formule précédente, je me suis décidé à examiner ce sel, dans le but de fixer ce point. Il fut préparé avec du sulfate de quinine chimiquement pur, et en observant rigoureusement les conditions mentionnées ci-dessus; il fut séché par l'exposition à l'air à la température de 30° environ. A 60° le sel devint constant dans son poids; il en fut de même dans

---

(1) *The Pharmaceuty Journal*, 22 janvier 1887, p. 585.

le dessiccateur. Mais en le chauffant lentement jusqu'à 80° ou 90°, il perd de l'eau de cristallisation, puis son poids devient de nouveau constant, bien que finalement le sel devienne légèrement foncé de couleur, ce qui est dû à un commencement de décomposition. A une température plus élevée encore, le sel fond et se change en une masse d'un vert sombre.

Les résultats suivants ont été obtenus par l'analyse de ce sel après séchage dans l'appareil ou à l'air.

0,426 ont donné, entre 80° et 90°, 0,018 H^2O.
0,410 — — 0,018 —
0,2873 — 0,632 CO^2, 0,1745 — et 0,0268 Cr^2O^3.
0,562 ont donné 0,4532 de quinine.

Calculant sur ces données la formule par laquelle la composition du sel doit être représentée, on trouve :

$$(C^2H^{24}N^2O^2)^2Cr^4O^2 + 2H^2O.$$

expression qui correspond aux pourcentages suivants :

	Exigé.	Observé.	
$2H^2O$	4,48	4,32	4,38
C	59,82	59,99	—
H	6,73	6,88	—
Cr^2O^3	9,51	9,32	—

Le poids moléculaire du chromate neutre de quinine n'est donc pas 766,5, comme de Vrij l'indique, mais 802,5. Cette erreur aidera, dans une certaine mesure, à expliquer comment il se fait que plusieurs chimistes, en suivant cette méthode d'essai, ont paru trouver plus de quinine qu'ils n'en avaient employé pour l'opération.

Note. — L'erreur signalée dans l'article qui précède provient probablement du manque de précaution dans la pesée du chromate de quinine, après qu'il eut été rendu anhydre par le chauffage à 80°; c'est qu'en effet le sel déshydraté, lorsqu'il est exposé à l'air, même pendant un temps très court, absorbe de l'eau, et recouvre de nouveau le même poids qu'il avait avant d'être séché. En considérant le chromate comme un sel anhydre, le calcul des résultats de l'analyse, d'après cette méthode, conduit à une quantité de sulfate de quinine, qui est de 4 à 5 pour 100 plus élevée qu'elle ne le serait, si la formule exacte du chromate avait été prise pour base du calcul. Par suite de cette erreur, la nouvelle méthode d'essai du docteur de Vrij deviendrait un moyen de dissimuler la présence de 5 p. 100 de l'impureté que l'on recherche. C'est la quantité admise par la pharmacopée anglaise; c'est aussi la quantité de sulfate de cinchonidine qui existe dans le sulfate de quinine commercial, « généralement de bonne qualité. » Une autre objection sérieuse à cette méthode, c'est l'addition très considérable qu'il faut faire pour déterminer le poids du chromate de quinine. Cette addition n'est pas moindre que 5 pour 100 de la quantité totale de sulfate de quinine sur laquelle on opère, et elle est précisément égale à la quantité de l'impureté recherchée par l'essai. (L'éditeur du *Pharm. Journ.*)

M. J. de Vrij a publié, dans le numéro du 1er avril 1887 du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, une modification à son procédé que nous avons insérée dans notre numéro de décembre 1886. Nous en avertissons nos lecteurs en raison de la note suivante de M. O. Hesse. Dr Q.

L'ESSAI DU SULFATE DE QUININE PAR LE CHROMATE DE POTASSE

Par le docteur O. Hesse (1).

D'après de Vrij, lorsqu'on essaye le sulfate de quinine du commerce à l'aide de son procédé par le chromate, les autres alcaloïdes du quinquina, qui peuvent se trouver en présence, restent dans les eaux mères du chromate de quinine.

Les expériences que j'ai faites avec du sulfate de quinine renfermant de l'hydroquinine et de la cinchonidine, ont montré que l'assertion de de Vrij n'est pas tout à fait exacte. A la vérité, les chromates neutres d'hydroquinine et de cinchonidine se dissolvent mieux dans l'eau que le chromate de quinine ; mais ils possèdent aussi la propriété d'y cristalliser ensemble avec le chromate de quinine.

Pour ce qui concerne le sulfate de cinchonidine, il est vrai qu'un sulfate de quinine, contenant 0,3 pour 100 de sulfate de cinchonidine, fournit, par l'évaporation, après avoir été rendu alcalin, un léger précipité. Il est vrai également que la quantité du précipité ainsi obtenu est accrue dans la proportion dans laquelle le montant de cinchonidine est augmenté; mais cet accroissement de la quantité du précipité n'est pas en proportion constante avec la cinchonidine en présence, puisqu'une quantité variable de celle-ci cristallise avec le chromate de quinine. De plus, le précipité formé n'est pas de la cinchonidine, pour la plus grande partie du moins ; c'est une combinaison de sept molécules de cinchonidine avec une molécule de quinine, et non, comme je l'avais supposé antérieurement, la combinaison $C^{20}H^{24}N^2O^2. 2\,C^{19}H^{22}N^2O$, que de Vrij aurait obtenue en essayant le sulfate par son nouveau procédé. Le premier de ces deux corps, il est utile de le rappeler, peut s'obtenir en dissolvant le second dans l'alcool dilué et chaud ; par le refroidissement, de longs rhomboèdres brillants se séparent, dont la composition est représentée par la formule $C^{20}H^{24}N^2O^2. 7\,C^{19}H^{22}N^2O$ (2), laquelle renferme 13,6 pour 100 de quinine et 86,4 pour 100 de cinchonidine. Par l'analyse, j'ai obtenu 13,7 pour 100 de quinine et 86,3 pour 100 de cinchonidine.

La présence de quinine dans le précipité, que de Vrij a pris pour de la cinchonidine, est la raison pour laquelle la quantité de cinchonidine trouvée paraît quelquefois plus élevée qu'elle ne l'est en réalité. Mais dans la plupart des cas, le résultat obtenu est trop faible, nonobstant la présence de quinine dans le précipité.

Quand le sulfate ne contient pas beaucoup plus de 0,3 pour 100 de cinchonidine, le chromate obtenu en contient aussi. Si la quantité de cinchonidine est considérable dans le sulfate de quinine, il peut arriver que le chromate sec, quand il est agité avec de l'ammoniaque et de l'éther, non seulement fournisse le composé

$$C^{20}H^{24}N^2O^2. 2\,C^{19}H^{22}N^2O,$$

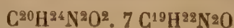
mais contienne aussi plus d'eau de cristallisation que n'en comporte la formule exacte du chromate vert pur.

Le résultat général de mes expériences démontre donc le bien fondé de l'opinion antérieurement exprimée par moi, que la cinchonidine contenue dans le sulfate de quinine ne peut pas être déterminée exactement à l'aide de la méthode par le chromate.

---

(1) *The Pharmaceuty Journal*, 19 février 1887, p. 665.

(2) La présente communication était déjà écrite lorsque je reçus de M. van den Steen le tirage à part d'un article (du *Indische Mercur*, n° 5, 1887) dans lequel ce chimiste dit que le composé



$$C^{20}H^{24}N^2O^2. 7\,C^{19}H^{22}N^2O$$

avait été obtenu par lui dans d'autres conditions que celles indiquées ci-dessus. Je puis ajouter aussi qu'en 1884 j'avais affirmé, en répondant à de Vrij dans le *Pharm. Weekblad*, que la cinchonidine séparée d'une solution éthérée contenant de la quinine, renfermait environ le tiers de son poids de quinine ; mais quant à la question de savoir si c'était une combinaison ou simplement un mélange des deux alcaloïdes, elle n'avait pu être décidée à cette époque.

SUR LA DÉTERMINATION DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'AZOTE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

DANS UNE SEULE ET MÊME OPÉRATION

Par Paul Jannasch et Victor Meyer

(*Annalen der Chemie*, 1886, p. 375.)

Nous ne présentons pas la méthode d'analyse organique que nous publions ici comme un procédé devant se substituer à ceux aujourd'hui pratiqués pour l'analyse élémentaire. Bien plus, nous pensons que la nécessité où l'on se trouve, lorsque l'on analyse une substance azotée, de procéder sur *deux* échantillons de la substance, en deux opérations distinctes, loin d'être un inconvénient, constitue une sorte de garantie des résultats analytiques.

C'est par une circonstance fortuite, qui a pu se présenter pour d'autres que pour nous et qui peut se représenter encore, que nous avons été amenés à étudier un procédé distinct; nous eûmes un jour à analyser une substance azotée que nous n'avions pu obtenir en quantité supérieure à 0 gr. 1. Il ne pouvait être question ici d'une analyse complète et il fallait nécessairement se borner, avec les méthodes habituelles, soit au dosage de l'azote, soit à la combustion ordinaire.

Nous pensons que dans des cas semblables, notre procédé pourra être utilement mis en pratique, d'autant plus qu'à l'usage, nous l'avons trouvé bien plus simple et commode qu'il ne paraissait au premier abord ; à peine est-il plus compliqué et demande-t-il plus d'adresse et de soins qu'une analyse élémentaire simple.

Voici en quoi il consiste :

La combustion s'opère comme d'habitude dans un tube chargé d'oxyde cuivrique suivi de spirales de cuivre réduit. Le tube est relié avec l'appareil à chlorure de calcium pour l'eau, les boules à potasse pour l'acide carbonique, puis avec un récipient destiné à rassembler l'azote ; à l'autre extrémité il se termine en baïonnette. Toute l'opération s'effectue dans une atmosphère *d'oxygène pur* au moyen duquel on a préalablement balayé tout l'air du tube et des appareils d'absorption absolument comme on procède, dans la méthode de Dumas, avec l'acide carbonique. Mais, tandis que, dans ce dernier cas, l'on se sert pour absorber le gaz carbonique, de lessives caustiques, nous employons, pour absorber l'oxygène, une solution de chlorure chromeux qui, d'après les recherches de V. D. Pfordten (1), s'empare de l'oxygène avec presque autant d'avidité que les lessives alcalines d'acide carbonique.

Ce procédé bien simple en principe a offert naturellement certaines difficultés dans l'application ; nous avons réussi toutefois, non sans beaucoup d'essais, à les écarter toutes.

Nous avons dû nous préoccuper dès l'abord de trouver une source d'oxygène appropriée. Nous ne relaterons pas les tentatives infructueuses que nous avons faites au début avec les réactifs usités pour la préparation de ce gaz, chlorate de potasse, bioxyde de manganèse, etc. L'emploi d'un gazomètre contenant de l'oxygène pur d'où l'on aurait dégagé ce gaz au fur et à mesure des besoins, s'est aussi montré impraticable. Ce qui nous a réussi dans la perfection, c'est un mélange de bichromate et de permanganate de potassium, qui permet de produire, dans le tube même, un courant lent, régulier et durant très longtemps d'oxygène parfaitement pur. On pourrait arriver au même résultat avec le permanganate de potasse seul qui, légèrement échauffé, dégage régulièrement de l'oxygène, mais l'oxyde de potassium formé dans cette réaction fixerait une

(1) *Annalen der Chemie*, t. 228, p. 112.

partie de l'acide carbonique résultant de la combustion de la substance et causerait ainsi un déficit de carbone. L'addition de bichromate n'empêche pas absolument cette absorption; mais elle la rend tout à fait négligeable si l'on a soin, à la fin de l'opération, de chauffer vigoureusement tout le mélange chromi-manganique. L'acide carbonique fixé est alors déplacé en totalité par l'acide chromique et balayé par l'oxygène qui se dégage en même temps et, par la suite, arrive tout entier aux boules à potasse où il est absorbé pour être pesé.

Un autre embarras que nous avons rencontré au début de nos recherches, notamment dans l'analyse des combinaisons nitrées, résulte de la difficulté de réduire complétement les oxydes d'azote au sein d'oxygène pur. Cet inconvénient a pu être écarté complètement en opérant dans une atmosphère d'oxygène dilué, ce que l'on obtient simplement en disposant le vase à absorption d'azote *en contre-bas* et en le reliant à l'appareil à boules au moyen d'un tube de dégagement d'environ 90 centimètres de longueur.

Avec cette disposition, lorsque tout l'air a été balayé de l'appareil, on peut interrompre le dégagement de l'oxygène. Si l'on chauffe alors le tube au point où se touchent la colonne d'oxyde de cuivre et les spirales de cuivre réduit, il se produit une absorption d'oxygène et par suite une dépression dont la grandeur est exactement indiquée par l'élévation du mercure dans le tube de dégagement.

La combustion se produisant dès lors dans l'oxygène très dilué, la *réduction des oxydes d'azote*, lors même que l'on analyse une substance polynitrée, est de fait *complète* avec une proportion de cuivre réduit assez faible.

La préparation du chlorure de protoxyde de chrome pour les besoins de l'analyse est bien facile. Sur nos conseils, la fabrique de produits chimiques de Schuchardt à Goerlitz livre, à raison de 12 fr. 50 le kilogramme, une pâte d'acétate chromeux, qui, par simple dissolution dans l'acide chlorhydrique, fournit instantanément la liqueur d'absorption voulue. Il faut observer toutefois que le chlorure de protoxyde de chrome se détruit peu à peu, au contact d'acide chlorhydrique libre avec dégagement d'hydrogène.

En raison de cette propriété, il est indispensable de n'opérer qu'avec des liqueurs contenant encore en suspension une petite quantité d'acétate chromeux non dissous, afin d'être assuré que l'azote recueilli ne contient aucune trace de gaz hydrogène.

La solution de sel chromeux doit être bouillie avant l'usage; à cet effet, on introduit 50 grammes de pâte dans un matras à parois résistantes et à col allongé d'environ 400 centimètres cubes de capacité et l'on étend d'eau jusqu'à la moitié environ du vase. Il faut veiller à l'ébullition qui est quelquefois tumultueuse. Lorsque la vapeur s'échappe en abondance par le col, on bouche le vase et on le laisse refroidir.

Le tube à analyse doit avoir environ 1 mètre 20 de longueur et être étiré en pointe de baïonnette à l'une de ses extrémités. La baïonnette étant obturée par un tampon d'amiante, on dispose dans le tube une couche d'environ 20 centimètres du mélange producteur d'oxygène. Puis suivent: 4 centimètres d'amiante; une spirale de cuivre réduit de 10 centimètres (1); la substance à brûler, soit dans une nacelle, soit mélangée avec de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb; ensuite un lit de 22 centimètres d'oxyde de cuivre et deux spirales de cuivre sur une longueur d'environ 20 centimètres; puis un second lit d'oxyde de cuivre; enfin un tampon d'amiante.

A la suite du tube à combustion, on dispose comme d'habitude un tube à chlorure de calcium, un appareil à boules de Geissler et un petit tube en U chargé de fragments de potasse en plaque. Tous ces appareils doivent être en verre assez épais de manière à bien supporter le vide partiel qui se produit au cours de l'opération. Comme pour toutes les combustions, nous évitons autant que possible les joints en caoutchouc pour relier les différentes pièces de l'appareil.

Nous nous servons d'une lessive de potasse concentrée (1 : 1) en ayant soin d'en

---

(1) Pour empêcher que les oxydes d'azote ne viennent au contact du permanganate de potasse.

mettre assez peu dans l'appareil pour qu'au moment où l'absorption se produit il n'y ait à redouter aucun reflux dans le tube précédent. A la suite du tube à potasse sèche taré, nous en disposons un second semblable qui n'a pas besoin d'être pesé et qui se relie par le tube de dégagement au vase servant à recueillir l'azote. Nous ne nous servons à cet effet d'aucune des dispositions préconisées par divers chimistes, Zulkowshy, E. Ludwig. Stædel, Schwarz ou d'autres, pour rassembler les gaz dans le procédé Dumas. Nous employons un ballon de 400 centimètres cubes environ, dont le col a 30 centimètres cubes de long et 16 millimètres de diamètre, qui se prête bien mieux à l'absorption de l'oxygène par le chlorure chromeux qui doit être favorisée par une incessante agitation.

Ce ballon est disposé sur la cuve à mercure au dessus de l'orifice du tube de dégagement, convenablement recourbé à son extrémité.

Pour achever la description des préparatifs de l'analyse, disons encore que le mélange producteur d'oxygène est obtenu avec le permanganate pur du commerce mélangé à du bichromate aussi commercialement pur et recristallisé une fois. On mélange 110 grammes de bichromate avec 100 grammes de permanganate, les deux sels en poudre fine. On conserve en vases bien bouchés.

Pour l'analyse, on sèche 25 grammes du mélange dans une capsule de porcelaine à une température de 130-140° qu'il ne faut pas dépasser de crainte de pertes d'oxygène. Après deux heures d'étuve, on introduit le mélange dans un matras en verre, bouché par un tube garni de chlorure de calcium, où il se refroidit.

Au début de l'analyse, lorsque touts les joints en caoutchouc ont été consolidés avec des ligatures de fil de laiton, on remplit tout l'appareil d'oxygène; à cet effet on y fait circuler pendant 10 minutes environ un courant d'oxygène bien sec et privé d'acide carbonique, emprunté à un gazomètre. Lorsqu'une allumette n'offrant plus qu'un point en ignition s'enflamme à l'extrémité du tube abducteur, on fond la pointe de la baïonnette et l'on commence à chauffer doucement le mélange chromi-manganique de façon à remplir les tubes d'oxygène pur, sans mélange d'air.

Il faut, pour ce temps de l'opération, ne chauffer les sels que doucement et sur une moitié environ de la longueur de la colonne de manière à maintenir pendant 12 à 20 minutes un vif courant de gaz.

Pendant ce temps, on prépare la solution de chlorure de protoxyde de chrome; on verse à cet effet 200 centimètres cubes de mercure dans le ballon récepteur que l'on achève de remplir jusqu'à la naissance du col avec la liqueur diluée, bouillie et refroidie comme il a été dit, d'acétate chromeux à laquelle on ajoute à ce moment environ 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué (1) (1 partie HCl fumant pour 3 parties d'eau).

On achève de remplir entièrement le col avec de l'eau distillée, on bouche l'orifice avec la main, et en agitant le ballon en tous sens, on arrive à rassembler et à éliminer toutes les petites bulles d'air adhérentes aux parois. On dispose alors le ballon, le col renversé, au-dessus de la cuve à mercure. On ne le place au-dessus du tube abducteur qu'après s'être assuré que l'air a été complètement balayé de l'appareil, c'est-à-dire lorsqu'une bulle de gaz, à sa sortie du tube, est absorbée sans résidu par le chlorure chromeux. On cesse alors de chauffer le mélange de chromate et de permanganate et l'on porte au rouge les deux couches extrêmes d'oxyde de cuivre et de cuivre réduit; une partie de l'oxygène qui remplit le tube se dégage; une autre partie est fixée par le cuivre.

La combustion proprement dite de la substance se fait suivant les mêmes règles que dans l'analyse élémentaire simple. Il importe seulement de ne pas perdre de vue la dépression de 20 à 40 centimètres cubes de mercure, sous laquelle commence la combustion, et de ne pas chauffer le tube jusqu'à la température de fusion du verre, autre-

(1) Cette quantité n'a rien d'absolu et dépend de la consistance de la pâte d'acétate chromeux. On fera bien de s'assurer qu'avec cette dose d'acide on obtient une liqueur ne contenant plus que très peu d'acétate chromeux en suspension. S'il restait trop de sel non dissous, il se formerait au cours de l'opération des bulles gazeuses adhérentes aux flocons d'acétate et difficiles à rassembler.

ment l'on risquerait de le voir s'aplatir ce qui rendrait difficile ou même impossible l'extraction ultérieure des gaz de la combustion.

Lorsque la substance a brûlé et qu'il ne passe plus de bulles de gaz dans les boules, on dégage de nouveau de l'oxygène. Dès les premières minutes de ce dégagement on éteint le gaz sous les deux spirales extrêmes de cuivre réduit en continuant à chauffer celle du milieu jusqu'à ce que tout l'oxyde de cuivre réduit soit réoxydé. A partir de ce moment il faut ralentir le dégagement d'oxygène afin que le gaz encore chargé d'acide carbonique qui passe dans les boules à potasse ne les traverse pas trop rapidement. Par la suite on active de nouveau le courant d'oxygène que l'on pousse encore pendant 7 à 10 minutes afin d'être assuré que tout l'azote du tube et des appareils d'absorption a été balayé.

S'il arrive, durant l'opération, que le mercure du ballon récepteur d'azote tombe jusqu'au niveau de la cuvette, on détermine l'absorption rapide de l'oxygène en excès en agitant vivement l'appareil jusqu'à ce que le métal ait repris son niveau primitif.

Après 10 minutes au plus de courant vif, tout l'azote se trouvant alors chassé dans le ballon, on éloigne celui-ci, on défait le joint du tube abducteur et on laisse se dégager librement à l'air l'oxygène que produit encore le mélange chromi-manganique soumis à une vigoureuse calcination. A ce moment toutes les autres flammes sont éteintes. Le mélange producteur d'oxygène a pris alors une couleur brune-noire homogène et forme une masse affaissée et plus ou moins agglomérée.

Finalement on déplace l'oxygène du tube et des appareils d'absorption par un courant d'air privé d'acide carbonique et sec ; durant les deux premières minutes de ce temps de l'opération on laisse encore en plein rouge le lit de chromo-manganate potassique. En même temps on s'occupe de débarrasser d'oxygène l'azote recueilli, en agitant vigoureusement le ballon. On remplit d'eau jusqu'au bord la cuve à mercure, on soulève le ballon de manière à faire tomber le mercure et à le remplacer par de l'eau et l'on dispose le col dans une capsule également remplie d'eau ; enfin l'on fait passer le gaz dans un tube gradué et on le mesure.

Le gaz ne doit pas rester longtemps au contact de la solution de chrome, car celle-ci, dans certaines circonstances, commence déjà au bout de quelques heures à dégager de l'hydrogène.

Voici les résultats très satisfaisants d'une série d'analyses effectuées à l'aide de notre procédé :

1° *Acétanilide.*

1) 0gr 2364 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.6168$ .... $C = 0.168218$
$H^2O = 0.1466$ .... $H = 0.016288$
Az = 22cc à 14° C avec H = 747mm, d'où........... Az = 0.0254364

2) 0gr 2694 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.7036$ .... $C = 0.191891$
$H^2O = 0.1687$ .... $H = 0.018744$
Az = 25cc à 14° avec H = 738mm, d'où............ Az = 0.028550

	Calculé :	Trouvé : 1	2
C	71.11	71.15	71.23
H	6.66	6.89	6.95
Az	10.37	10.75	10.59

2° *Azobenzol.*

1) 0gr 2362 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.6870$ .... $C = 0.187364$
$H^2O = 0.1256$ .... $H = 0.013955$
Az 31cc à 12° et 737mm de pression, d'où............ Az = 0.0356717

2) 0gr 2260 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.6542$ .... C = 0.178418
$H^2O = 0.1166$ .... H = 0.012955
Az 29cc9 à 14° et 751mm de pression, d'où.......... Az = 0.03475875

	Calculé :	Trouvé : 1	2
C	79.12	79.32	78.94
H	5.49	5.91	5.73
Az	15.39	15.10	15.38
	100.00	100.33	100.05

3° *Dinitrobenzine.*

1) 0gr 2234 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.3674$ .... C = 0.10020
$H^2O = 0.0543$ .... H = 0.0060333
Az 33cc à 14° et 742mm de pression, d'où............ Az = 0.0378939

2) 0gr 2415 de substance ont donné :

$CO^2 = 0.3756$ .... C = 0.102436
$H^2O = 0.0569$ .... H = 0.0063222
Az 35cc à 14° et 752mm de pression, d'où............ Az = 0.0407400

3) 0gr 2374 de subsance ont donné :

$CO^2 = 0.3748$ .... C = 0.102218
$H^2O = 0.0556$ .... H = 0.006177
Az 34cc5 à 12° et 743mm de pression, d'où.......... Az = 0.04002690

	Calculé :	Trouvé : 1	2	3
C	42.86	42.93	42.42	43.05
H	2.38	2.58	2.62	2.60
Az	16.67	16.24	16.87	16.86

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 21 mars. — Sur le mouvement d'un solide dans un liquide, par M. Halphen.

— Sur les grands mouvements de l'atmosphère et sur les théories cycloniques de MM. Schwedoff, Colladon et Lasne ; par M. Faye. Suite de la discussion.

— Figures, en relief, représentant les attitudes successives d'un goéland pendant une révolution de ses ailes. Note de M. Marey.

— Des vacuoles des cellules caliciformes, des mouvements de ces vacuoles et des phénomènes intimes de la sécrétion du mucus ; par M. L. Ranvier.

— Quelques observations et réflexions au sujet du tremblement de terre du 23 février, à Antibes. Note de M. Ch. Naudin.

« Je ne répéterai pas ce qui a déjà été dit surabondamment des trépidations et des oscillations du sol, qu'on a ressenties à Antibes comme ailleurs ; mais ce que je n'ai encore vu relaté dans aucun des récits adressés à l'Académie, c'est qu'à Antibes, pendant les secousses du tremblement de terre, la mer a tout à coup baissé d'environ 1 mètre, lais-

sant le fond à découvert sur une éteudue plus ou moins grande, suivant la profondeur. Des navires qui étaient à flot dans le port ont touché terre pendant quelques instants, puis la mer est remontée avec une certaine impétuosité à son niveau habituel. Ce fait ne semble pas pouvoir s'expliquer autrement que par un soulèvement momentané du sol :

« La villa Thuret, située sur une hauteur, à près de 2 kilomètres d'Antibes, a été fort ébranlée comme la ville elle-même. A ce moment-là, j'étais éveillé, quoique encore couché; ma surdité ne me laissant pas entendre les bruits souterrains et les grincements des murs et des boiseries, je n'ai été que très peu ému, si même je l'ai été, mais j'ai parfaitement senti les mouvements rapides de l'édifice, qui me faisaient éprouver une sensation désagréable, assez analogue à celle que l'on ressent lorsqu'on est soumis au courant d'une pile électrique. »

Suivent les hypothèses émises par l'auteur.

— Sur la fluorescence rouge de l'alumine, par M. Lecoq de Boisbaudran. — A la suite d'expériences décrites par l'auteur et tout à fait concluantes, l'auteur termine ainsi sa dernière note sur cette question :

« L'alumine de l'alun sept fois cristallisé ne renferme donc rien qui s'oppose à la production du rouge, et cependant elle ne donne pas cette fluorescence, même après avoir été préparée par très forte calcination de son hydrate gélatineux. On a vu plus haut que l'expérience conduit à la même conclusion en ce qui concerne l'alumine extraite du Al^2Cl^6 redistillé; aussi ne puis-je m'empêcher de considérer comme établi que la belle fluorescence rouge, si admirablement étudiée autrefois au point de vue physique par M. Becquerel, est due à la présence de traces de chrome dans l'alumine ordinaire et n'appartient pas à cette terre pure. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1887.

— Expériences sur les mouvements rythmiques du cœur. Note de MM. Germain Sée et E. Gley.

— Documents sur les tremblements de terre à Nice. Extrait d'une lettre de M. B. Niepce à M. Daubrée.

— Le tremblement de terre du 23 février à la Spezia. Extrait d'une lettre de M. E. Tamburini à M. le Ministre des affaires étrangères.

— Le tremblement de terre du 23 février, en Ligurie. Extrait d'une lettre de M. A. de Vaux à M. le Ministre des affaires étrangères.

— Tremblements de terre et grisou. Note de M. F.-A. Forel.

— Sur la cause possible des tremblements de terre de 1755, 1884 et 1887. Note de M. A. Blavier.

— Sur quelques points controversés de l'histoire du phylloxera. Note de M. A.-L. Donnadieu.

— MM. Pages, Eugène Henard, Ch. Jolibois, F. Villard adressent des communications à l'Académie dont le *Compte rendu* ne donne que le titre.

— M. Hermite présente à l'Académie le premier fascicule des Annales de la Faculté des sciences de Toulouse pour les sciences mathématiques et physiques et en fait l'éloge.

— M. Faye fait publier dans le *Compte rendu* les détails des améliorations qui ont eu lieu dans l'*Annuaire* du bureau des longitudes et qui, par erreur, n'avaient pas été insérés lors de la présentation qu'il avait faite à la fin de l'année dernière.

— Sur une classe de formes de différentielles, et la théorie des systèmes quelconques d'éléments. Note de M. G. Koenigs, présentée par M. Darboux.

— Sur une certaine équation différentielle. Note de M. V. Jamet.

Sur un théorème relatif à la résolution de l'équation $aX^4 + bZ^2$. Note de M. Desboves.

— Sur l'emploi du gaz d'éclairage comme source constante dans les expériences de rayonnement. Note de M. Édouard Branly.

— Sur le tartrate d'antimoine. Note de M. Guntz, présentée par M. Berthelot. — 1re note. De nouvelles expériences sont nécessaires pour établir s'il y a deux tartrates isomériques dont la chaleur de formation serait différente.

— Sur la recherche et le dosage de l'alumine dans le vin et le raisin. Note de M. L. L'Hote, présentée par M. Peligot. — « L'alumine ne figure pas généralement au nombre des éléments constituants des cendres végétales. Le premier savant qui a publié des analyses de cendres, Th. de Saussure, indique l'alumine comme représentant une quantité infiniment petite, et souvent nulle, n'excédant pas 1/100 du poids des cendres. Berthier fait remarquer qu'aucune des cendres analysées par lui ne renferme d'alumine, quoique cette terre existe dans tous les sols cultivables. Dans leurs recherches sur la répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal, Malaguti et Durocher ne séparent pas dans leurs tableaux d'analyses l'alumine des oxydes de fer et de manganèse. Enfin, M. Delesse, dans un travail relatif à l'influence du sol sur la composition des cendres des végétaux, a constaté l'absence de l'alumine (*Bulletin de la Société nationale d'Agriculture*, 1881).

« Avant d'aborder la recherche de l'alumine dans les plantes venues sur des sols différents au point de vue géologique, j'ai pensé qu'il y avait quelque intérêt à vérifier si cet élément existe dans le vin et le raisin.

« C'est Vauquelin qui, le premier, a signalé la présence de l'alumine dans le vin. Dans un mémoire sur la composition chimique des vins du département de la Haute-Garonne, M. Filhol a fait figurer l'alumine à l'état de tartrate d'alumine dans toutes ses analyses.

« Le procédé suivi pour la recherche de l'alumine, dans le vin et les végétaux, comprend plusieurs phases. »

Suivent les détails de l'analyse.

En opérant sur un litre, M. L'Hôte a trouvé les nombres suivants :

	Alumine.
	gr.
Vin de Bourgogne (non plâtré)	0,020
Vin du Cher (non plâtré)	0,036
Vin de Touraine (Vouvray) (non plâtré)	0,000
Vin de Roussillon (plâtré)	0,032
Vin d'Espagne (plâtré)	0,016
Vin de Sicile (plâtré)	0,012
Vin de l'Aude (plâtré)	0,016
Vin préparé au laboratoire avec des raisins de Huesca (non plâtré)	0,012

« Comme on le voit, les vins plâtrés et non plâtrés contiennent de l'alumine en proportion appréciable. On peut se demander si la présence de cet élément n'est pas accidentelle et ne doit pas être attribuée à de la terre mélangée à la grappe lors de la vendange ?

« J'ai soumis aux mêmes épreuves du raisin rouge de Thomery qui a été égrappé avec le plus grand soin. Les grains ont été lavés avec de l'eau distillée. On a dosé l'alumine dans le grain et la rafle.

		Alumine.
	gr.	gr.
Dans les grains pesant	479,000	0,013
Dans la rafle	6,482	0,003

— Nouvelles synthèses dans la série grasse au moyen du chlorure d'aluminium. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

— Du microbe de la fièvre jaune et de son atténuation. Deuxième note de MM. Domingos Freire, Paul Gibier, C. Rebourgeon. — Confirmation de ses anciennes expériences, c'est-à-dire microbe découvert, ensemencement du microbe, — puis son atténuation et alors vaccinations en grand nombre pour se préserver de la fièvre jaune.

— De la calorimétrie chez les enfants malades. Note de M. P. Langlois.

— Sur certains caractères du pouls chez les morphiomanes. Note de MM. B. Ball et U. Jennings.

— De la signification morphologique du ganglion cervical supérieur et de la nature de quelques-uns des filets qui y aboutissent ou en émanent chez divers vertébrés. Note de M. F. Rochas, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur les fonctions des canaux semi-circulaires. Note de M. C. Viguier. Réclamation contre les assertions de M. Delage.

— Étude pétrographique d'un gabbro à olivine de la Loire-Inférieure. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Examen minéralogique du fer météorique de Fort-Duncan (Texas). Note de M. S. Meunier.

Séance du 28 mars 1887. — Sur la bombe calorimétrique et la mesure des chaleurs de combustion, par MM. Berthelot et Recoura.

« MM. Berthelot et Vieille ont fait connaître une méthode nouvelle pour la mesure des chaleurs de combustion des composés organiques, méthode qui consiste à les brûler instantanément à volume constant dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, déjà employée par M. Berthelot dans la mesure de la chaleur de combustion des gaz. Il paraît utile de faire connaître les améliorations introduites depuis lors dans le fonctionnement de cet appareil, dont il existe aujourd'hui trois exemplaires, mis en œuvre dans trois laboratoires indépendants et par des opérateurs distincts, travaillant sous la direction de M. Berthelot, savoir : le laboratoire du Dépôt central des poudres et salpêtres, où l'appareil a été inventé d'abord, avec le concours de M. Vieille ; le laboratoire privé de M. Louguinine, et le laboratoire du collège de France, avec le concours de Recoura. Les résultats obtenus séparément sur une même substance, dans ces trois laboratoires, par des opérateurs différents, concordent, comme on le dira tout à l'heure, à un demi-centième.

« Nous allons présenter aujourd'hui quelques renseignements nouveaux sur certains points délicats, tels que : la détermination de la valeur en eau de la bombe ; l'étude des effets calorifiques de la compression de l'oxygène dans la bombe ; enfin la présence de traces de gaz ou vapeurs combustibles dans l'oxygène. »

Suivent ces indications et les analyses faites dans les laboratoires cités par M. Berthelot et qui se sont trouvées concordantes à un demi-centième.

— Sur les Tourbillons aériens. Lettre de M. Colladon.

— Sur la variation de solubilité des corps avec les quantités de chaleur dégagées. Note de MM. G. Chancel et F. Parmentier. — Ces chimistes confirment par de nouvelles expériences les résultats qu'ils ont annoncés dans leur note du 21 février 1887 (Voir numéro d'avril, p. 458) et qui infirment la loi de M. Lechatelier.

— L'Académie nomme une commission de neuf membres qui seront adjoints à M. Mouchez et à M. Bertrand, pour représenter l'Académie à la Conférence internationale de photographie céleste qui doit se réunir à l'Observatoire de Paris.

MM. Faye, Janssen, Lœwy, Tisserand, Wolf, Fizeau, Bouquet de la Grye, Cornu, Perrier, réunissent la majorité des suffrages.

— L'Académie reprend la nomination de commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1887.

— Extraits de divers rapports du service local du génie sur les effets du tremblement de terre du 23 février 1887, communiqués par M. le ministre de la guerre.

— Le tremblement de terre du 23 février 1887, observé à Moncalier. Note du Père F. Denza, présentée par M. Fouqué.

— M. Alph. Koch adresse une note sur les dates des tremblements de terre observés à Nice et formule par la loi suivante les conclusions auxquelles il a été conduit : « En un lieu donné, les chances de tremblement de terre deviennent un maximum aux environs des périodes de dix-neuf années qui suivent un tremblement de terre observé en ce lieu (Renvoi à la commission). »

— M. Carlos Rosas Morales et M. J. Guillaume adressent des notes sur les tremblements de terre. — Même renvoi.

— M. Jullien adresse, de Montélimar, une note sur le traitement des vignes phylloxérées par les eaux de vidange sulfocarbonatées hydrocarburées. — Rien au *Compte rendu.*

— M. Hermite annonce à l'Académie la perte que les sciences mathématiques ont faite de M. Georges Rosenhain, décédé le 14 de ce mois à Berlin.

— Sur la rectification des courbes planes unicursales. Note de M. L. Raffy, présentée par M. Darboux.

— Sur des fonctions uniformes provenant des séries hypergéométriques de deux variables. Note de M. E. Goursat, présentée par M. Hermite.

— Sur les séries hypergéométriques de deux variables. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur les chaleurs latentes de vaporisation de quelques substances très volatiles. Note de M. James Chappuis, présentée par M. Debray.

— Sur la détermination du coefficient de self-induction.

— Étude sur les vanadates alcalins. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray.

« L'acide vanadique présente certaines analogies avec les acides phosphorique et arsénique; ainsi ces corps paraissent entrer au même titre dans la constitution des divers groupes d'apatites et de wagnérites, et il y aurait intérêt, au point de vue de la place que doit occuper le vanadium dans la classification des corps simples, à connaître jusqu'où ces analogies se poursuivent, à savoir entre autres choses si elles se retrouvent dans ces sels; mais les vanadates métalliques sont mal connus; les uns n'ont été obtenus qu'à l'état de précipités cristallins ou amorphes; d'autres, mieux cristallisés, présentent des compositions différentes avec les chimistes qui les ont analysés et qui ne sont pas toujours d'accord sur les circonstances dans lesquelles ils se produisent; d'autres enfin sont indiqués comme ayant des formules compliquées et peu vraisemblables. Dans l'espoir d'élucider la question, j'ai repris l'étude de ces composés; elle m'a donné des résultats nets et simples que je demande à l'Académie la permission de lui faire connaître en examinant tout d'abord les vanadates alcalins. »

Suit cette première étude.

— Phosphate et arséniate double de strontiane et de soude. Note de M. A. Joly, présentée par M. Debray.

— Sur quelques combinaisons ammoniacales du chlorure de cadmium. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

« J'ai préparé quelques combinaisons du chlorure de cadmium avec l'ammoniaque; ce sujet a déjà été traité principalement par Croft et de Hauer, mais il ne m'a pas paru inutile de reprendre cette question, surtout au point de vue des comparaisons qu'elle fait naître entre les trois métaux zinc, cuivre, cadmium, dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque. »

Suit la description des sels doubles fort intéressants obtenus par l'auteur.

Comme M. Ditte, M. André travaille pour les futurs traités de chimie qui voudront s'appliquer à faire l'histoire complète des corps, comme le fait aujourd'hui l'Encyclopédie chimique de Frémy.

— Action de l'acide azotique sur la solubilité des azotates alcalins. Note de M. R. Engel, présentée par M. Friedel.

— Sur les propionates métalliques. Note de M. Adolphe Renard, présentée par M. Berthelot.

« L'acide propionique de mes expériences a été extrait des goudrons provenant de la pyrogénation de la colophane. »

Suit l'étude de 22 propionates métalliques. C'est une étude longue et qui, n'ayant pas été faite, a son utilité.

— Action de l'hydrogène sur les dérivés azotés du térébenthène. Note de M. C. Tanret, présentée par M. Berthelot.

« Si l'on traite par l'hydrogène naissant, en liqueur acide, les dérivés azotés de l'essence de térébenthine ou *hydrazocamphènes* ($C^{20}H^{17}AzO^4$) précédemment décrits, ils perdent moitié de leur oxygène et se transforment en autant de bases douées de propriétés particulières. L'opération se fait en chauffant légèrement avec de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu la solution aqueuse des hydrazocamphènes jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en violet par les persels de fer. Après refroidissement, on l'agite avec du chloroforme, puis on distille ce dernier qui s'est emparé des produits de la réaction. Le résidu est alors repris par l'eau et mis à cristalliser.

« Les corps ainsi obtenus ont la même composition et les mêmes réactions, mais, comme leurs générateurs, des propriétés physiques différentes. D'après leur composition, je les appellerai *dihydrocamphines* et les distinguerai en isomères α, β et β', correspondant ainsi aux hydrazocamphènes dont ils dérivent. Leur formule peut être représentée par $C^{40}H^{34}Az^2O^4$:

	α.	β.	β'.	Calculé pour $C^{40}H^{34}Az^2O^4$.
C..............	71,64	71,60	71,30	71,86
H..............	10,41	10,60	10,80	10,18
Az..............	8,40	»	»	8,39

— Homologues de l'acétylacétone; nouvelle méthode générale de préparation des acétones grasses. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

— Sur la présence du genre de sarcoptides psoriques *Chorioptes* ou *Symbiotes* chez les oiseaux. Note de M. Trouessart, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Age du soulèvement de la montagne Noire. Note de M. A. Caraven-Cachin.

— Sur les dolmens de l'Enfida. Note de M. Rouire.

— Transplantation osseuse interhumaine (greffe massive) dans un cas de pseudarthrose du tibia gauche chez un jeune homme de dix-neuf ans. Note de M. A. Poncet.

Séance levée à 4 heures 1/4.

Séance du 4 avril. — Recherches sur certains phénomènes relatifs à l'aberration de la lumière, par M. Fizeau.

— Méthode stroboscopique pour comparer les durées de vibration de deux diapasons ou les durées d'oscillation de deux pendules, par M. Lippmann.

— Sur le calme central dans les tempêtes, par M. Faye.

— Sur un fait qui s'est produit près de Nice lors de la dernière secousse de tremblement de terre. Note de M. Resal. Communication du ministre de la guerre.

« Le 23 février, à 8 heures 50 minutes du matin, le gardien de batterie Müller, du fort de la *Tête-de-Chien*, était en communication télégraphique avec son collègue de la Drette pour rendre compte des effets des deux secousses de tremblement de terre ressenties le matin. Il manipulait debout, une chaise derrière lui. Interrompu par son correspondant, il avait abandonné le manipulateur et regardait son appareil dérouler, lorsqu'il remarqua que la transmission était interrompue par des saccades qui se pro-

duisaient dans son appareil et que le mouvement d'horlogerie grinçait fortement. Lorsqu'il reprit le manipulateur pour continuer sa dépêche, une violente secousse de tremblement de terre se fit sentir. Il vit le mur placé devant lui se lever et s'abaisser, et, en même temps, il ressentit une violente commotion électrique dans le bras droit, qui lui fit abandonner le manipulateur et le projeta sur sa chaise où il resta, sans pouvoir remuer, pendant quelques minutes. La commotion reçue fut si forte qu'il lui fut impossible de se livrer à aucun travail pendant plusieurs heures. Ce n'est que vers 4 heures du soir qu'il put continuer sa dépêche pour rendre compte des effets du tremblement de terre dans le fort.

— Sur divers effets d'irritation de la partie antérieure du cou et, en particulier, la perte de la sensibilité et la mort subite. Note de M. Brown-Séquard.

« I. On s'étonne souvent que des individus, désirant se tuer, puissent se couper la gorge jusqu'aux os, et même quelquefois se faire plusieurs plaies profondes, ce qui semble impliquer un courage presque surhumain, en raison de l'excessive douleur que l'on croit exister alors. J'ai partagé cette opinion jusqu'au jour où j'ai constaté qu'une incision, même légère, de la peau du cou, surtout au voisinage du larynx, peut suffire pour faire disparaître la sensibilité dans les deux tiers antérieurs du cou, et souvent dans bien plus de parties. Il n'est donc pas besoin d'un courage exceptionnel, augmenté ou soutenu par l'excitation de sentiments violents, pour se faire au cou les plaies, quelquefois énormes, que l'on peut trouver chez des individus s'étant ainsi tués ou ayant essayé de se donner la mort.

« Dans les très nombreuses expériences que j'ai faites pour étudier la production de de l'analgésie (perte de la sensibilité aux causes de douleur), j'ai eu très souvent à faire une plaie longitudinale sur la ligne médiane du cou, au niveau du larynx, afin de mettre à nu cet organe et une partie de la trachée (1). Dans les premiers temps, je me contentais de faire la recherche de la sensibilité à la douleur dans les diverses parties du corps, d'abord avant toute lésion, et ensuite après avoir irrité la muqueuse laryngienne, et j'attribuais à cette irritation l'analgésie qui se produisait à des degrés variables au tronc, aux membres, à la tête et au cou. Plus tard, ayant remarqué que la plaie du cou, plus que celles faites aux membres, demeurait insensible pendant tout le temps nécessaire à la cicatrisation, et que même, quelquefois, la peau, au voisinage d'une plaie cicatrisée dans cette région, restait insensible, j'eus l'idée d'étudier l'influence d'une incision de la peau au cou sur la sensibilité de cette portion du corps et sur celle des autres parties de l'économie animale. Je trouvai alors que la peau de la région cervicale antérieure dans toute son étendue, mais surtout à la ligne médiane et dans son voisinage, ne peut être coupée sans qu'il y ait au moins une diminution de la sensibilité aux causes de douleur et spécialement aux chocs galvaniques (appareil du Bois-Reymond), dans toute la moitié antérieure du cou. Il arrive souvent que l'analgésie soit complète ou qu'elle le devienne après quelques heures ou un jour dans cette zone de peau. Le plus souvent, cependant, on ne trouve d'analgésie complète que dans la portion qui recouvre le larynx et la trachée.

« Dans nombre de cas, j'ai constaté que l'analgésie s'étend au cou tout entier, à la mâchoire inférieure et à une partie du thorax (en avant et jusqu'aux glandes mammaires). Chez quelques animaux (des chiens et un singe), j'ai vu se montrer de l'analgésie, à bien peu près complète, presque partout, aux membres, au tronc, à la tête et aux muqueuses buccale et oculaire. Chez nombre d'autres animaux, il y a eu une diminution de sensibilité partout, mais cette altération a promptement disparu.

« Après avoir fait une incision longitudinale de la peau sur la ligne médiane, ou transversalement d'un côté à l'autre, à la région cervicale antérieure, j'ai constaté dans un grand nombre d'expériences, surtout chez des chiens et des singes, que je pouvais mettre à nu, couper, nouer ou galvaniser et même brûler les diverses parties des deux

(1) Voir *Comptes rendus*, t. 95, p. 1369, et t. 100, p. 1366.

tiers antérieurs du cou, sans causer de vives douleurs et quelquefois sans paraître en causer aucune. Chez les singes, les effets de ces irritations ont été, en général, plus considérables que chez les chiens.

« Les faits si nombreux dont j'ai été témoin durant les cinq ou six dernières années montrent que les parties capables de produire par inhibition une analgésie générale doivent être rangées dans l'ordre suivant, quant à leur degré de puissance :

« 1° Le maximum existe là où se ramifient les filets des nerfs laryngés supérieurs (c'est-à-dire la muqueuse laryngienne);

« 2° A un moindre degré, les troncs de ces nerfs, et à un degré bien inférieur le tronc des nerfs vagues au-dessus de l'émission des laryngés supérieurs ;

« 3° La trachée qui, quelquefois, donne lieu à une analgésie presque complète, mais évanescente, lorsqu'on la lie ;

« 4° Le minimum existe dans la peau de la région cervicale antérieure, surtout au niveau du larynx.

« Je me suis demandé si d'autres irritations de la peau du cou qu'une incision pourraient produire l'inhibition de la sensibilité soit partout, soit seulement dans la moitié antérieure du cou, et j'ai trouvé que, si ce mode d'irritation n'est pas le seul capable d'agir sur les centres nerveux de cette manière, c'est assurément celui qui a le plus de puissance.

« Les nerfs trijumeaux (1) et les autres nerfs sensitifs craniens ou spinaux, dans leur tronc ou leurs ramifications, ne semblent pas doués de la puissance spéciale que possèdent les nerfs vagues et les nerfs de la région cervicale.

« Si les chirurgiens peuvent faire la trachéotomie sans douleur, dans les cas de croup et d'autres cas bien différents, ce n'est pas, comme ils le croient, uniquement parce que la sensibilité est diminuée par l'asphyxie dans la plupart de ces cas : c'est sans doute aussi et surtout parce que le début même de l'incision de la peau produit par inhibition la diminution ou la perte de la sensibilité ou de ce qui en reste.

« II. La peau du cou et le larynx possèdent d'autres puissances inhibitoires bien plus dignes d'intérêt que celle dont je viens de parler. Me proposant d'en faire l'objet d'une ou de plusieurs communications spéciales, je n'en dirai que quelques mots aujourd'hui.

« Les médecins légistes savent parfaitement que l'on trouve assez souvent des individus ayant perdu la vie par une pendaison insuffisante et incapable d'avoir empêché complètement — et même quelquefois d'avoir gêné en quoi que ce soit — le passage de l'air dans le larynx et la trachée. J'ai trouvé l'explication de ce fait, en apparence si singulier. Le larynx surtout, mais aussi la trachée et probablement la peau qui les recouvre, sont capables, sous l'influence d'une irritation mécanique, de produire l'inhibition du cœur, celle de la respiration et aussi celle de toutes les activités cérébrales. Il peut donc y avoir tout d'un coup, sous l'influence d'une irritation mécanique de ces parties, une perte complète de connaissance et une syncope cardiaque et respiratoire plus ou moins complètes. Des expériences très nombreuses m'ont montré qu'il y a entre les effets de cette irritation et ceux de la piqûre du bulbe rachidien une très grande analogie. En effet, dans les deux cas, il y a : 1° perte de connaissance; 2° diminution et même (mais assez rarement) perte soudaine ou très rapide de l'action du cœur; 3° diminution ou perte complète des mouvements respiratoires; 4° arrêt des échanges entre les tissus et le sang.

« Lorsque j'ai réussi à tuer des chiens par suite d'un coup sur la région cervicale antérieure, j'ai trouvé que presque toujours, sinon toujours, la mort a eu lieu sans convulsions, sans agonie, dans un état syncopal complet, permettant aux tissus de conserver

---

(1) Ces nerfs doivent à une puissance inhibitoire spéciale de pouvoir, lorsqu'on les coupe, faire disparaître la vision, l'olfaction, l'audition et le goût. C'est là l'explication que j'ai donnée de l'expérience célèbre de Magendie.

très longtemps leurs propriétés spéciales. Le sang passe alors rouge des artères dans les veines et présente ainsi un contraste absolu avec ce que nous montre la mort dans l'asphyxie franche où le sang est rapidement noir dans les artères.

« *Conclusions*. — Il résulte des faits exposés dans cette note que la peau du cou possède, comme le larynx, mais à un moindre degré, la puissance d'inhiber la sensibilité, et que le larynx, la trachée et peut-être la peau qui les couvre possèdent la puissance de causer la mort, sous une irritation mécanique, de la même manière que le bulbe rachidien. »

— Sur quelques types de fougères tertiaires nouvellement observées, par M. G. DE SAPORTA.

— L'Académie procède à la nomination d'un de ses membres qui devra faire partie de la commission mixte chargée de juger les ouvrages adressés pour le concours du prix triennal fondé par M. Louis Fould sur l'histoire des Beaux-Arts avant le siècle de Périclès.

M. de Quatrefages réunit la majorité des suffrages.

— L'Académie continue la nomination des commissions de prix pour les concours de l'année 1887.

— Le parallélisme des phénomènes sismiques en février 1887 et des perturbations atmosphériques, électriques, magnétiques, et des éruptions volcaniques. Note de M. CH. V. ZENGER.

« Les événements funestes de la fin de février 1887 sur la Riviera m'ont conduit à examiner le parallélisme des perturbations de l'atmosphère et de l'intérieur du globe.

« Après avoir dépouillé les journaux et les bulletins d'Europe et d'Amérique, je viens apporter les preuves de la coïncidence de phénomènes en apparence très différents.

« Dès le 19 février 1887 surviennent des trombes de neige en Russie, en Galicie, en Autriche, Hongrie, Transylvanie et Serbie; en même temps, les appareils magnétiques sont troublés.

« 20 février : ouragans extraordinaires en Amérique; orage violent à New-York, avec des éclairs extraordinairement intenses; dans les États de l'Ouest, les ouragans ont renversé plusieurs trains en marche.

« Le 21 février, à 11 heures du soir, observation en plusieurs localités de la Bohême d'un bolide extraordinaire double. On a entendu en même temps trois explosions successives très fortes, mais d'intensité décroissante; à Leskov et à Plan, à la même heure, on a ressenti des secousses assez fortes et des bruits souterrains.

« 22 février : affaissements du sol en plusieurs endroits; à Norwich et aux environs, de profondes et larges crevasses se sont formées; à Castle Stone, une manufacture s'enfonce dans le sol et immédiatement de l'eau apparaît. Peu de temps après, au même endroit, survient un nouvel affaissement du sol de 4 mètres en largeur et 5 mètres en profondeur.

« Le 23 février, de 5 heures 3 minutes à 5 heures 5 minutes, à Nice, trois violentes secousses successives lézardent les maisons; il en est de même sur la Riviera de Marseille jusqu'à la Riviera du Ponente. La partie méridionale de la France et l'Italie jusqu'à Livourne subissent de fortes secousses. A Milan, les horloges électriques s'arrêtent à l'heure des secousses violentes; les secousses sont faiblement ressenties jusqu'à Pavie. En Suisse, plusieurs secousses; à Berne, Lucerne, Bâle, Biasca, Bienne, Genève, Kaisergars, Herisau, Saint-Gall, Coire, Andeer, Bellinzona, Mendrisio, Balerna, Wilderwyl, Interlaken, Meringen; la durée était de quinze secondes. Agitation générale des appareils magnétiques enregistreurs à Paris, Perpignan. Il y a coïncidence avec des secousses assez fortes, à Washington en Amérique, accompagnées d'une vive agitation des appareils magnétiques.

« Le même jour, en Autriche, secousses en plusieurs points : Cavalese, Hall en Tyrol, Klagenfurt; agitation des appareils magnétiques de l'Observatoire de Kremenmünster, dans la basse Autriche.

« Typhon et naufrages dans la mer indo-chinoise.

« Les observations du sismographe pendant un tremblement de terre violent, à Tokio, le 15 janvier, à 6 heures 15 minutes du soir, ont montré la plus longue secousse qui ait été jamais enregistrée; l'intervalle de ces deux grands phénomènes sismiques est de trente-huit jours, c'est-à-dire, à très peu près, la durée de trois demi-rotations du soleil, soit 3 × 12 jours 5935 = 37 jours 7805.

« Des secousses légères, à New-York, ont été observées dans la matinée du même jour.

« Le 24 février, tremblement de terre dans toute la Grèce; trois secousses violentes à la Riviera, la plus forte à 2 heures du matin, à Nice; elles sont ressenties aussi à Menton, Bolène, Lebar et à Châteauneuf; de nombreuses maisons s'écroulent.

« Le 25 février, secousses faibles, avant midi, à Nice et San Carlo.

« Le 26 février, secousses courtes, mais assez fortes, à Ala.

« Le 27 février, tremblement violent dans la Caroline méridionale, éruption de l'Etna, secousses faibles à Gênes.

« Il est important de remarquer que les plus violentes secousses qui aient jamais été ressenties sont survenues dans les derniers jours de février. Le 20 février 1835, un violent tremblement de terre a produit des dommages énormes au Chili, ruinant entièrement la ville de Conception. Le grand désastre de Lisbonne est survenu le 26 février 1531; 15,000 maisons se sont écroulées et 30,000 habitants ont péri sous leurs ruines. Les premiers jours de février ont été également désastreux. Ainsi, le 2 février 1703, pendant un violent tremblement à Aquila, en Italie, 5,000 hommes périrent. Le 5 février, d'effroyables secousses, en Italie et en Sicile, ont causé d'immenses dommages et ruiné Messine et plusieurs villes. Le 4 février 1797, un tremblement de terre a bouleversé le pays tout entier entre Santa Fé et Panama, détruit Cusco et Quito et englouti 10.000 hommes. Le rapprochement de ces dates et, d'autre part, leur rapport avec la période solaire du 7 et du 20 février sont remarquables.

« La coïncidence d'une chute de météorites avec un fort tremblement de terre, comme le 21 février 1887, est signalée à Tschembar, en Sibérie, pour le 3 janvier 1886. Un grand bolide, en tombant, a tué un cheval attelé; la glace du lac se brise subitement et les débris sont chassés au bord du lac. Il se produit de violentes secousses, accompagnées d'explosions formidables; on observe de fortes ondulations du sol à plusieurs milles de la ville. C'était le jour du passage de l'essaim périodique du 2 et du 3 janvier.

« Nous venons de voir que des orages de neige, des orages électriques extraordinaires, de violentes secousses et des perturbations magnétiques en Europe, en Asie et en Amérique, coïncident et se suivent à de courts intervalles. A cause de leur simultanéité, je pense que ces effets sont dus à une cause extraterrestre et à des décharges d'électricité cosmique, produisant en premier lieu des troubles atmosphériques, de vrais cyclones électriques dont le tourbillonnement amène des condensations de vapeur d'eau, des pluies torrentielles en été, des orages de neige en hiver, des aspirations de gaz souterrains (explosion de grisou), des mouvements tourbillonnaires souterrains, des trombes ignées, dont le choc contre la croûte intérieure du globe détermine les secousses, la formation de crevasses et la projection par ces crevasses d'eaux en ébullition, de boue et enfin de masses ignées, si la pression est assez forte. »

— Sur les péninvariants des formes binaires. Note de M. d'Ocagne, présentée par M. Poincaré.

— Rectification des cubiques circulaires, unicursales, droites, au moyen des intégrales elliptiques. Note de M. G. de Longchamps.

— Sur un nouveau procédé d'excitation de l'arc voltaïque sans contact préalable des deux électrodes. Note de M. G. Maneuvrier, présentée par M. Lippmann.

— Sur la théorie du téléphone : monotéléphone ou résonateur électromagnétique. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. Cornu.

— Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de

bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. Note de M. Deslandres, présentée par M. Cornu.

— Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Note de M. F.-M. Raoult, présentée par M. Berthelot.

— La mort par l'électricité dans l'industrie. — Ses mécanismes physiologiques. — Moyens préservateurs. — Note de M. A. d'Arsonval, présentée par M. Brown-Séquard.

« Dans de précédentes communications, j'ai indiqué les causes physiques des dangers présentés par les machines dynamo-électriques. Je n'avais alors à ma disposition que de petites machines de laboratoire. Grâce à l'obligeance de M. le professeur Mascart et de M. Hippolyte Fontaine, j'ai pu récemment me placer au point de vue pratique et poursuivre mes expériences au Collège de France avec des dynamos industrielles à courant continu et à courants alternatifs.

« J'ai mis à profit ces circonstances pour faire une étude comparative des dangers présentés par les différentes sources d'électricité. Mes essais ont successivement porté sur les effets physiologiques :

« 1° D'une machine statique (Holtz à 4 disques) chargeant une batterie;

« 2° D'une pile de 420 volts;

« 3° De machines Gramme à courant continu;

« 4° De machines Gramme alternatives;

« 5° Des bobines d'extra-courant ou d'induction associées ou non à des condensateurs statiques.

« Pour compléter cette série, j'aurais dû étudier les effets des *transformateurs*, qui tendent à entrer dans la pratique et dont les effets sont autrement redoutables que ceux des machines précédentes; mais cette lacune sera bientôt comblée, grâce à l'obligeance de M. Picou, ingénieur en chef des ateliers Edison.

« A l'aide de toutes les sources d'électricité énumérées ci-dessus, on peut amener la mort en se plaçant dans des conditions déterminées. Cette mort s'accompagne de phénomènes et de lésions excessivement variables, suivant le mode opératoire. Dans cette Note, je me mettrai exclusivement au point de vue de l'hygiène publique et je me bornerai simplement à faire connaître les conclusions pratiques découlant de mes expériences.

« J'ai reconnu que les effets si variés de l'électricité sur les êtres vivants peuvent se diviser en deux catégories principales qui les embrassent tous. L'électricité entraîne la mort des deux façons suivantes :

« 1° *Par action directe* (effets disruptifs de la décharge agissant mécaniquement pour altérer les tissus);

« 2° *Par action réflexe ou indirecte* (en agissant sur les centres nerveux, dont l'irritation entraîne l'infinie variété d'effets si bien étudiés par mon maître, M. Brown-Séquard, sous les noms d'*inhibition* et de *dynamogénie*).

« Cette distinction simple, qui résulte de l'observation minutieuse des faits, a également une valeur pratique en ce sens que, dans le premier cas, la mort est fatale et définitive, tandis que, dans le second, l'expérimentation m'a démontré qu'on peut le plus souvent ramener l'individu à la vie en pratiquant la respiration artificielle immédiatement après l'accident.

« Bien que je ne puisse m'étendre ici sur ce sujet, j'indiquerai en quelques mots les dangers présentés par les différentes sources électriques.

« 1° La décharge statique n'est fatalement mortelle qu'en frappant directement le bulbe avec des décharges bien localisées dont l'énergie correspondait dans mes expériences à 3 kilogrammètres environ. Dans ces conditions, les différents tissus (nerfs, sang, muscles, etc.), frappés isolément par la décharge, perdent irrémédiablement leurs propriétés physiologiques.

« Si la décharge n'a pas l'énergie voulue pour altérer mécaniquement le bulbe, elle agit en l'excitant et produit les phénomènes d'inhibition respiratoire, d'inhibition du cœur, d'ecchymoses sous-pleurales, d'emphysème pulmonaire, de paralysies, d'arrêt

des échanges, etc., que M. Brown-Séquard a obtenus en irritant directement la région bulbaire par les excitants les plus divers. Contrairement à ce qu'on croit généralement, il est très difficile de foudroyer un animal. Ces effets secondaires ne sont donc pas le fait de l'électricité elle-même.

« 2° Avec la pile de 420 volts, on n'amène la mort que par des interruptions fréquentes et longtemps prolongées du courant. Cette mort est due à l'état tétanique provoqué par le courant, plutôt qu'à l'action directe de l'électricité. Prochainement, je signalerai les effets que donne une pile de 2,000 à 2,500 volts.

« 3° La machine Gramme à courant continu n'est dangereuse, ainsi que je l'ai signalé dans ma précédente Note, que par son extra-courant de rupture. J'ai pu constater que les machines compound, ou à double enroulement, ont des effets foudroyants moindres que les machines excitées en série ou séries-dynamo.

« L'extra-courant d'une série-dynamo donnant 20 ampères et 45 volts foudroyait un cobaye, tandis que l'extra-courant d'une compound donnant 25 ampères et 110 volts ne produisait aucun effet nuisible. Cette différence s'explique en considérant que le second enroulement sert de fil de dérivation. J'arrive à supprimer cet extra-courant en rompant le circuit graduellement à l'aide d'un simple robinet en grès, contenant du mercure qui sert de coupe-circuit.

« 4° Une machine Gramme alternative n'entraîne la mort qu'au-dessus de 120 volts de différence moyenne de potentiel.

« 5° Une bobine d'extra-courant est plus dangereuse qu'une bobine d'induction, surtout si elle est associée à un condensateur.

« Le danger d'une décharge isolée est défini uniquement par la *courbe électrique* de cette décharge. La notion de la différence de potentiel et de l'intensité moyenne ne suffit pas : on doit faire intervenir pour la plus grande part la notion de la *durée* de cette décharge. Pour l'analyse des effets physiologiques de l'électricité, j'ai imaginé depuis longtemps un appareil qui enregistre automatiquement cette courbe électrique de l'excitation, courbe dont on peut faire varier isolément et à volonté tous les paramètres. On arrive ainsi à dissocier facilement les effets de l'excitant électrique : j'y reviendrai prochainement.

« Il en est de même pour les courants alternatifs, pour lesquels il faut de plus tenir compte de la fréquence des renversements. Ne pouvant insister ici, je me borne à dire que, dans les conditions réalisées ordinairement dans l'industrie, le courant tue par action réflexe. Aussi ai-je pu, dans la majorité des cas, ramener à la vie les animaux foudroyés en pratiquant sur eux la respiration artificielle.

« La conclusion pratique de cette Note est qu'il faut, dans une usine électrique, pouvoir pratiquer immédiatement la respiration artificielle sur tout individu foudroyé; on a ainsi de grandes chances de le rappeler à la vie.

« Les courants employés jusqu'ici dans l'industrie tuent le plus souvent par arrêt respiratoire. La respiration artificielle, en empêchant l'asphyxie, permet à la respiration naturelle de se rétablir.

— M. Brown-Séquard, à propos de la communication de M. d'Arsonval, présente les remarques suivantes sur le traitement de la perte de respiration :

« M. d'Arsonval aurait pu dire que, depuis plusieurs années déjà, nous employons avec succès, au Collège de France, un mode d'excitation ayant une très grande puissance pour faire revenir la respiration arrêtée par inhibition. Ce procédé est bien supérieur à la cautérisation transcurrente, employée par Faure et d'autres expérimentateurs. Il consiste tout simplement dans l'application d'un courant faradique aux côtés du larynx sur la peau humide ou superficiellement incisée.

« On sait que, dans les laboratoires, on donne avec un certain succès des chocs galvaniques sur un point quelconque, pour rétablir la respiration chez des animaux ayant eu une cessation de cette fonction par influence du chloroforme ou dans d'autres cas. Nous avons trouvé, dans des expériences comparatives qui ne peuvent laisser aucun doute,

que de toutes les parties du corps celle qui, étant galvanisée, a le plus de puissance pour faire revenir la respiration est celle que nous avons désignée. Il y a une raison très naturelle pour qu'il en soit ainsi : par la faradisation de cette partie, on irrite légèrement les nerfs vagues, ce qui, comme le savent tous les physiologistes, est une cause de respiration et même quelquefois d'augmentation notable de l'énergie respiratoire. »

— Dosage de l'acide vanadique. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray.

— Rôle chimique du manganèse et de quelques autres corps dans les aciers. Note de M. F. Osmond, présentée par M. Troost. — « J'ai étudié antérieurement, dans différentes conditions de chauffage et de refroidissement, les relations qui existent, pour les aciers simplement carburés, entre les changements moléculaires du fer et les changements d'état du carbone.

« Je me propose aujourd'hui de montrer quelle action exercent sur les phénomènes précités les différents corps étrangers que l'on rencontre le plus souvent associés au carbone dans les aciers industriels. »

Suit cette étude. L'auteur termine ainsi :

« Chaque corps étranger joue dans les aciers un rôle distinct. L'équivalence entre proportions définies de corps différents n'aura donc généralement lieu que vis-à-vis d'une seule propriété physique, les autres propriétés étant simultanément altérées suivant des lois différentes. Le carbone paraît rester le seul corps *aciérant*, au sens classique du mot : les autres corps qui interviennent aussi dans les propriétés caractéristiques des aciers ne sont que des modificateurs ; mais la métallurgie en tire souvent un parti utile pour répondre à des besoins déterminés. »

— Sur quelques combinaisons ammoniacales du sulfate et de l'azotate de cadmium. Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

« Voici quelques détails relatifs à la préparation des sulfates et azotates de cadmium ammoniacaux obtenus dans des circonstances différentes de celles où on les a d'abord préparés ; j'indique aussi les rapprochements que l'on peut faire avec les sels correspondants de zinc et de cuivre.

« Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de sulfate de cadmium dans l'ammoniaque, en refroidissant bien le liquide, il se produit au bout de peu de temps un volumineux précipité cristallin formé de très petites aiguilles. Ce composé, séché sur du papier, dégage une très forte odeur d'ammoniaque ; il possède la même formule que le corps que l'on obtient en dissolvant à une douce chaleur ces mêmes cristaux qui remplissent la solution ammoniacale et laissant refroidir le liquide. Dans ce dernier cas, les cristaux sont seulement un peu plus volumineux. L'analyse conduit à la formule $CdSO^4, 2AzH^3, 2HO$.

— Sur la recherche et le dosage du vanadium dans les roches et les minerais. Note de M. L. L'Hôte, présenté par M. Péligot.

— Sur une nouvelle classe de ferro et de ferricyanures. Note de M. J.-A. Muller, présentée par M. Friedel.

— Sur le terpinol. Note de MM. G. Bouchardat et R. Voiry, présentée par M. Friedel.

— Sur la préparation des propylamines et des isoamylamines. Note de M. H. Malbot, présentée par M. Friedel.

— Sur les éthers octyliques des acides mono, di et trichloracétiques. Note de M. Gustave Gehring.

— Recherche, dans les vins, des sucres de canne, glucoses et dextrines frauduleusment ajoutés. Note de M. Tony-Garcin. — « La falsification des vins par les sucres, glucoses et dextrines a pris, depuis deux ans, une très grande importance, surtout dans les vins exotiques importés en France.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les conclusions auxquelles m'ont conduit plus de cinq cents observations effectuées sur les vins les plus divers de nature et d'origine : France, Algérie, Italie, Espagne, Hongrie, Turquie, etc.

« Les vins décolorés à froid par le noir animal lavé à l'acide (30 grammes de noir pour 100 centimètres cubes de vin) sont passés au polarimètre Laurent dans le tube de $0^m,20$, puis on y dose la matière réductrice par la liqueur cuprotartrique.

« Voici la règle pratique que j'ai déduite de mes déterminations pour caractériser l'addition aux vins de sucre de canne (non interverti, c'est-à-dire ajouté après fermentation), de glucoses, de dextrines ou autres matières dextrogyres.

« On dose la matière réductrice à la liqueur cuprotartrique. On détermine la déviation polarimétrique.

« Si la teneur en matière réductrice est de 2 grammes ou au-dessous, le vin est caractérisé contenir une matière dextrogyre étrangère, quand sa déviation polarimétrique est supérieure à + 13'.

« Quand le vin contient plus de 2 grammes de matière réductrice, de sa teneur, exprimée en grammes par litre, on déduit 1,5 et l'on multiplie le reste par 6. On affecte ce produit du signe +, et l'on en fait la somme algébrique avec la déviation polarimétrique observée, exprimée en minutes. Si cette somme est supérieure à + 13, on conclut que le vin est additionné d'une matière dextrogyre étrangère. Si l'excès sur + 13 dépasse une dizaine de minutes, la conclusion est certaine.

« Il ne reste plus au chimiste qu'à déterminer la nature de la matière ajoutée. Le sucre de canne est caractérisé et dosé par inversion, la dextrine par saccharification. La glucose, en l'absence de sucre de canne et de dextrine, par le rapprochement de la richesse du vin en sucre réducteur avec sa déviation.

« Pour les chimistes qui opèrent avec le saccharimètre Soleil, le Laurent à lumière blanche, le Prazmowski à compensateur, j'ai vérifié expérimentalement qu'on peut à très peu près passer, pour le vin, du titre saccharimétrique à la déviation polarimétrique déterminée à la lumière jaune, en comptant le degré saccharimétrique pour 13'. La transformation faite, le calcul est effectué comme ci-dessus.

« Pour la commodité et la brièveté du langage, j'ai appelé dans le vin *déviation polarimétrique corrigée du sucre* ou *déviation propre*, le résultat du calcul dont j'ai exposé le mécanisme plus haut. Mon travail se résume alors en cet énoncé :

« *La déviation propre d'un vin pur de matière dextrogyre n'est jamais supérieure à* + 13'. »

— De l'appareil excréteur et des organes génitaux chez la Bilharzie. Note de M. Joannès Chatin.

— Sur la puissance de multiplication des infusoires ciliés. Note de M. E. Maupas.

— La structure réticulée des Protozoaires. Note de M. J. Kunstler, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Note sur une roche à wernérite granulitique des environs de Saint-Nazaire. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

— Examen de quelques galets du Nagelfluhe du Rigi. Note de M. Stan. Meunier.

— Sur la structure de la choroïde et sur l'analogie des espaces conjonctifs et des cavités lymphathiques. Note de M. Edmond Hache, présentée par M. Ranvier.

— Les dernières manifestations de la vie des muscles. Note de M. Charles Rouget.

— Résultats obtenus par l'inoculation préventive du virus atténué de la fièvre jaune, à Rio-de-Janeiro. Note de MM. Domingo Freire, Paul Gibier et C. Rebourgeon.

— Recherches sur l'action thérapeutique du méthylal. Note de MM. A. Mairet et Combemale, présentée par M. Charcot.

— Sur l'établissement d'une communication tubulaire sous-marine à travers le détroit du Pas-de-Calais. Note de M. Beau de Rochas.

Le *Compte rendu* de cette séance que nous avons dû abréger beaucoup, en ayant soin de donner les titres de tous les mémoires présentés, est de 92 pages in-4°.

Séance du 12 avril. — Sur les relations qui existent entre les cyclones, et les orages ou les tornados contemporains, par M. H. Faye :

« Sous le coup des désastres effroyables qui accompagnent le passage des cyclones aux États-Unis, le *Signal Service* a commencé, depuis quelque temps, à tracer sur ses cartes synoptiques de 7 heures, 3 heures et 11 heures les trajectoires des tornados et des orages.

« Je mets sous les yeux de l'Académie une partie de la carte du 19 février 1884 à 7 heures du matin. C'est une des plus terribles journées de cette année : elle n'a pas compté moins de 44 tornados qui ont tué 800 personnes, et en ont blessé 2,400 et détruit 10,000 maisons ou bâtiments divers, réduisant à la misère de nombreuses familles. L'année 1884 compte une quarantaine de cyclones ; ces cyclones ont amené 180 tornados : le bilan des désastres de cette année est effrayant.

« L'inspection de ces cartes a révélé aux officiers du *Signal Service* un fait ou, pour mieux dire, une loi capitale, à savoir que ces tornados sont tous reliés aux cyclones correspondants et s'y produisent dans une région particulière à laquelle ils ont donné, le nom d'*octant dangereux*. Après avoir examiné moi-même ces précieux documents, je crois pouvoir formuler ainsi les relations qui existent entre les tempêtes, d'une part, et, de l'autre, les tornados, les orages et les grêles qui les accompagnent :

« 1° Les tornados ou trombes, les orages et les grêles sont de simples épiphénomènes greffés sur les cyclones.

« 2° Leurs trajectoires n'ont en général de rapport, aux États-Unis, ni avec les isobares, ni avec les flèches du vent.

« Ces trajectoires, relativement courtes, sont parallèles aux immenses trajectoires des cyclones à l'instant où ces fléaux locaux se produisent.

« 4° Elles sont toutes situées sur le flanc droit du cyclone en une région que nous déterminerons ultérieurement.

« Ce n'est pas là une découverte nouvelle : elle date de la création, en 1864, du service météorologique international à l'observatoire de Paris, sous la direction de M. Le Verrier. M. Marié-Davy, à qui nous la devons, avait peine d'abord à l'admettre, ou du moins à l'énoncer sans restriction, car il croyait alors, comme tout le monde, que les orages étaient des phénomènes locaux, nés de quelque rupture d'équilibre dans les basses couches de l'atmosphère en un lieu donné. »

M. Faye, après avoir démontré que sa théorie peut seule expliquer les phénomènes qu'il décrit, termine ainsi :

« En résumé, si un cyclone doit être conçu désormais comme un édifice compliqué de mouvements rapides, portant à son flanc droit de véritables colonies de tornados destructeurs et d'orages avec leurs tonnerres, leurs grêles et leurs averses, et franchissant ainsi les continents et les mers, il faut remarquer qu'au fond il n'y a là en jeu qu'une loi simple de la mécanique des fluides, celle qui préside à la formation des tourbillons au sein de courants préexistant dans les régions supérieures. Les effets mécaniques produits au ras du sol, dans une atmosphère calme, ne surprendront pas si l'on remarque qu'ils sont empruntés à la force vive de ces vastes courants allant de l'équateur vers les pôles. De même l'étonnante variété des effets physiques tient simplement à ce qu'une giration descendante suffit pour mettre en contact et à mouvoir énergiquement, comme dans nos machines électriques, des airs appartenant à des couches très distantes, avec leurs différences de température, d'eau congelée en aiguilles ou à l'état de vapeurs et de tension positive ou négative. »

— Nécessité de la réunion des canaux secréteurs aux vaisseaux du lateix, par M. A. Trécul.

— Sur quelques essais, faits à la mer, avec le gyroscope-collimateur de M. le capitaine de vaisseau Fleuriais. Note de M. de Jonquières.

— Sur les tremblements de terre. Note de M. Oppermann, présentée par M. Daubrée.

— L'œuf d'hiver du phylloxera. Note de M. P. de Lafitte.

— M. Bérenger-Féraud pose sa candidature comme correspondant, dans la section de médecine et de chirurgie.

— M. Faye annonce la mort de M. Thallon.

— M. Janssen fait l'éloge de ce savant dont la perte sera très vivement ressentie. M. Thollon s'était d'abord fait connaître par la construction du spectroscope le plus puissant et, sans doute aussi, le plus parfait qui ait été obtenu jusqu'à lui.

Depuis plusieurs années déjà, M. Thollon travaillait à Nice. M. Bischoffsheim lui avait donné l'hospitalité scientifique dans le bel observatoire qu'il y a élevé en faveur de l'astronomie et que dirige M. Perrotin.

— Sur la génération de l'herpothodie. Note de M. Pinczon, élève à l'école polytechnique, présentée par M. Resal.

— Sur les courbes algébriques rectifiables. Note de M. Georges Humbert, présentée par M. Jordan.

— Propriétés descriptives, segmentaires et métriques de la ligne droite de mode quelconque. Note de M. A. Mouchot.

— Étude géométrique d'un complexe. Note de M. P.-G. Sehoute, présentée par M. Hermite.

— Sur une expérience complémentaire et relative aux trombes marines. Note de M. Ch. Weyher, présentée par M. Mascart.

— Nouveau mode d'emploi du thermomultiplicateur. Note de M. Édouard Branly.

— Études sur les vanadates alcalins, par M. A. Ditte (Suite).

— Du soulèvement des côtes du sud-ouest de la Finlande. Note de M. Venukoff, présentée par M. Daubrée.

NOTICES DIVERSES

Sur l'action de l'anhydride hypochloreux sur le trichlorure d'iode.

Par H. Bassett et Fiesding.

(*Chemical News*, 22 octobre 1886.)

Les expériences suivantes ont été entreprises dans le but d'essayer la possibilité d'une combinaison directe entre les deux réactifs, qui aurait pu conduire à la formation d'un oxychlorure d'iode correspondant à l'acide périodique pentabasique.

La réaction qui a lieu, loin de là, est totalement différente, mais nous avons pensé que les résultats obtenus avaient assez d'intérêt pour être publiés.

Les premières expériences ont été faites comme il suit :

2 grammes d'iode dissous dans 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone ; on y a fait passer un courant de chlore sec jusqu'à saturation ; à ce moment, il s'est déposé ICl^3 en une poudre de couleur orange. Dans un autre flacon, on a placé 4 grammes d'oxyde mercurique précipité sec, on l'a couvert de 30 centimètres cubes C^2Cl^4, et l'on a encore saturé avec du chlore sec, en agitant fréquemment. Après avoir laissé reposer pendant un temps assez court, le liquide clair était versé dans la solution de ICl^3 où un abondant précipité floconneux a été produit, de couleur chamois pâle ; ICl^3 a disparu graduellement par l'agitation. Au bout de quelque temps, le précipité était réuni au fond du vase, laissant la dissolution seulement un peu colorée.

Des résultats semblables ont été obtenus en faisant l'expérience d'une autre manière, c'est-à-dire en faisant passer un courant lent de Cl^2O au travers de la solution de ICl^3.

On faisait alors passer un courant d'air sec au travers du flacon, à froid d'abord,

jusqu'à ce que l'excès de Cl^2O eût été chassé, en faisant alors chauffer à 100° ou un peu plus, de manière à faire distiller lentement le CCl^4, et en même temps des vapeurs de couleur orangée, de chlorure d'iode, laissant à la fin un résidu poudreux, solide, de couleur chamois.

Chauffée fortement dans un tube, cette substance a dégagé d'abord une petite quantité de vapeur rougeâtre et, à une température un peu plus haute, une grande quantité d'iode sublimé : le tube fut trouvé, en outre, plein de gaz oxygène.

Plusieurs analyses de la substance préparée de cette manière ont donné des résultats indiquant que le principal produit de la réaction est de l'anhydride iodique retenant toutefois des quantités variables de ICl^3.

Nous devons exprimer ici l'opinion que la dissolution ci-dessus mentionnée de Cl^2O dans CCl^4 pourra peut-être trouver des applications dans d'autres cas.

Nous avons ensuite essayé l'action du Cl^2O gazeux sur le ICl^3 solide de la manière suivante : du chlore séché par l'acide sulfurique et le chlorure de calcium a été conduit au travers d'un certain nombre de tubes ouverts aux deux bouts et contenant quelques grammes d'iode sec jusqu'à saturation complète, puis nous avons scellé les tubes pour les employer à mesure du besoin.

Un courant très lent de Cl^2O préparé en faisant passer du chlore sur l'oxyde mercurique préalablement chauffé pendant une heure ou plus à 250°, dans un tube d'un peu plus d'un pied de longueur (maintenu froid par l'eau), fut alors dirigé au travers de deux ou trois de ces tubes réunis bout à bout, — du dernier tube l'excès de gaz était conduit dans un cylindre contenant de l'hydrate de chaux.

Après un certain temps, le ICl^3 devint graduellement d'une couleur plus pâle et dans quelques parties presque blanche. Mais l'action est très lente, et même après plusieurs heures, elle est seulement partielle, la partie profonde échappant à l'action du gaz.

L'excès de ICl^3 était alors expulsé en plaçant les tubes dans une chaudière d'eau bouillante et les faisant traverser par un courant d'air sec. De grandes quantités de vapeur de chlorures d'iode sont alors dégagées et après un temps considérable les contenus des tubes étaient réduits à une quantité comparativement petite d'un résidu presque blanc, dur et amorphe. Les dernières traces de ICl^3 se dégagent avec difficulté.

Le résidu ainsi abtenu se dissout dans l'eau en formant une solution incolore d'acide iodique parfaitement exempte de chlore quand on l'a chauffée, et pendant un temps suffisamment long.

La réaction doit être écrite :

$$2\,ICl^3 + 5\,Cl^2O = I^2O^5 + 8\,Cl^2.$$

Nous avons eu la satisfaction, dans l'expérience, de constater qu'un dégagement considérable de chlore prend alors naissance, en faisant passer le gaz provenant de la réaction au travers d'une solution du monochlorure d'iode, brun, dans CCl^4. Dans un temps court, il s'est formé un dépôt de ICl^3 coloré en orangé, en même temps que le Cl^2O avant de traverser le tube à réaction se montrait incapable de produire aucun changement apparent, fait intéressant en lui-même et presque inattendu.

La substance ainsi obtenue a été analysée en faisant dissoudre un poids connu dans un excès de carbonate de soude, acidifiant avec l'acide nitrique, et précipitant par le nitrate d'argent. On pèse l'iodate d'argent total avec son filtre séché à 100°. Puis on détache la masse de ce sel d'avec le filtre et on la pèse dans un tube à boule muni d'un long col ; l'on soumet alors dans une étuve à air, à 180° ou environ, température où une légère perte d'eau se présente. Alors on la pèse de nouveau et on la chauffe avec précaution sur une lampe jusqu'à ce que le dégagement d'oxygène ait complètement cessé, laissant un résidu d'iodide d'argent fondu, qu'on pèse pour terminer. D'après la perte d'oxygène, on calcule ensuite le pour centage de I^2O^5.

Deux préparations différentes ont donné par cette méthode 97.6 et 97.1 pour 100 d'I^2O^5, nombres qui peuvent être regardés comme suffisants pour établir la nature de la

réaction, si l'on considère la difficulté de sécher les très grands volumes de gaz et d'air passés sur le produit.

Nos meilleurs remerciements sont dus à M. F.-A. Manning qui nous a donné l'usage de son laboratoire.

Sur le borate de calcium.

Par B. Blount.

(*Chemical News*, 22 octobre 1886.)

La formation constante de sphères vitreuses définies lorsqu'on introduit de la chaux caustique dans une perle d'acide borique, dans le jet du chalumeau et qui flottent insolubles dans le milieu environnant, d'après l'observation de Ross, m'a conduit à préparer avec précaution le composé sur une échelle assez grande pour en pouvoir faire l'analyse.

En conséquence, on a ajouté de la chaux récemment calcinée à de l'acide borique fondu de même récemment dans un creuset en platine, et on a chauffé le mélange sur un brûleur Bunsen jusqu'à ce que la chaux se soit immergée et unie ensuite avec l'acide borique, de manière que rien n'ait pu s'écouler lorsqu'on chauffa plus fortement dans un fourneau de Fletcher.

Dans cet appareil, on a entretenu la fusion parfaite pendant dix ou quinze minutes, le creuset a été tiré dehors encore chaud et laissé au refroidissement sur une enclume, de sorte que le contenu pût être profondément détaché.

Pendant l'état de fusion, le borate pouvait être aperçu comme un sphéroïde immergé dans le bain d'acide borique; mais lorsque le refroidissement était produit, il formait une couche, dont la surface supérieure était légèrement concave, au fond du creuset et ne conservait plus la disposition sphéroïdale.

Le borate ainsi obtenu est un corps dur vitreux, craquant lorsqu'il se refroidit après la fusion, quoique moins aisément que l'acide borique, permanent à l'air mais décomposable par l'eau, lentement et d'une manière complète.

Sa composition a été établie :

(I) Par synthèse ;
(II) Par analyse.

(I) Un poids de chaux déterminé contenant seulement de petites quantités d'eau et de dioxyde de carbone, comme impuretés, a été chauffé dans une moufle à gaz jusqu'à ce que son poids fût constant; on ajoutait alors de l'acide borique et l'on conduisait la fusion comme il a été dit plus haut.

(Dans quelques cas, du carbonate de calcium pur et sec a été employé pour produire le composé. On le chauffait d'abord, en pareil cas, pour expulser la plus grande partie de l'acide carbonique, empêcher le boursouflement, et on le traitait ensuite par l'acide borique.)

Le creuset et son contenu étaient alors mis en digestion dans de l'alcool méthylique tiède et le borate insoluble reçu dans un filtre en papier, exactement pesé, lavé avec de l'alcool jusqu'à le rendre exempt d'acide borique, séché et pesé. L'alcool, même un peu délué, a paru ne pas altérer le borate comme l'eau.

Les nombres d'une opération sont :

		gr.
Poids de carbonate de calcium employé		1,2317
— de borate obtenu		2,4546
Pourcentage de l'oxyde de calcium	28,10	

(II) Une partie du borate ainsi produit, pesée, a été dissoute dans l'acide hydrochlorique tiède, dilué avec un égal volume d'eau, puis on ajouta de l'ammoniaque en excès, ce qui amène la précipitation d'un composé blanc floconneux, probablement quelque

autre borate de calcium. On ajouta de l'acide acétique en excès pour redissoudre ce précipité, puis finalement on précipita la chaux par l'oxalate d'ammonium.

L'oxalate de calcium ainsi formé était, ou reçu dans un filtre pesé, ou si le poids du filtre n'était pas connu, on le faisait sortir du filtre et on le pesait séparément, on calcinait le filtre au chalumeau et les parcelles adhérentes étaient calculées comme chaux caustique.

Cette dernière méthode est à recommander pour la promptitude, sans sacrifice de la précision.

Le poids ainsi obtenu a été confirmé plus tard en pesant le précipité comme oxyde, carbonate ou sulfate, en totalité ou par parties.

On a obtenu pour une analyse les nombres :

		gr,
Poids de borate de calcium employé		1,45
— d'oxalate de calcium obtenu		1,0501
— d'oxyde de calcium + cendre		0,0106
— de la cendre		0,0003
Poids d'oxyde de calcium		0,0103
Pourcentage	28,49	

Ces nombres correspondent plus exactement avec la composition d'un borate de calcium analogue au borax qu'avec celle d'un autre composé.

Pourcentage de CaO dans CaB^4O^7 :

Calculé.	Trouvé.	
	28,1	Synthèse.
28,57	28,49	Analyse.

Ce corps est suffisamment bien connu, quoique l'unique mention dont j'ai pu avoir connaissance est qu'on peut l'obtenir sous la forme cristalline par la fusion de divers borates de calcium, produits par la voie humide avec un excès d'acide borique en présence d'un mélange de chlorures alcalins comme milieu. (J'ai observé la formation d'une substance de cette espèce lorsqu'on fait fondre la chaux avec un excès d'acide borique pendant quelque temps en présence de chlorures alcalins, mais je ne l'ai pas analysée.)

On trouve aussi le sel natif, cristallin et hydraté au Pérou.

Voici donc des indications de la possibilité de former des borates contenant une forte proportion d'acide borique, lorsqu'il est présent en très grand excès et à une température très élevée.

Ceci est tout à fait compatible avec la tendance connue de l'acide borique à se combiner avec diverses proportions de bases, suivant les circonstances extérieures. Comme exemple, on peut citer l'expulsion par l'acide borique, d'un excès de carbonate de baryum, de 2 ou 2 1/2 molécules de dioxyde de carbone suivant la température employée. D'après cela, il est possible que le corps obtenu sur un fil de platine devant le chalumeau, où l'excès de l'acide borique est très grand et la température extrêmement haute, puisse contenir une plus grande proportion d'acide borique que celui dont la production est déterminée dans un creuset à l'intérieur d'un fourneau à gaz; la préparation d'un grand nombre de globules au bec du chalumeau et leur analyse sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette supposition.

Composés non acides de la cire d'abeilles.

Par Fr. Schwalb.

(*Chemical News*, 22 octobre 1886.)

La cire d'abeilles, qu'on peut joindre aux acides gras et aux alcools supérieurs, contient deux hydrocarbures, dont les points de fusion sont 60°.5 et 68. Ils ont été isolés

par l'auteur et sont probablement identiques avec l'heptacosane normal et l'hentriacontane de Krafft. L'alcool de cire ayant le point de fusion le plus élevé et auquel Brodie assigne la formule $C^{30}H^{62}O$ est plus probablement $C^{31}H^{64}O$, tandis que la formule de Brodie semble convenir à l'alcool de la cire de Carnauba. En outre du myricylalcool, il existe dans la cire d'abeilles du cerylalcool et un troisième alcool $C^{24}H^{50}O$. *Liebig's Annalen*.

Flamme pour le spectre.

A l'éditeur des *Chemical News*, 22 octobre 1886.

Monsieur, plusieurs de vos lecteurs ont trouvé de la difficulté, comme j'en ai trouvé moi-même, à obtenir un spectre continu, par les moyens ordinaires avec la perle sur un fil de platine dans la flamme Bunsen. Dernièrement, j'ai fait usage d'une solution du sel, en l'injectant comme un embrun dans la flamme au moyen d'un pulvérisateur en verre, ordinaire, attaché à une paire de soufflets Fletcher, avec un succès complet. D'autres personnes seront peut-être heureuses de connaître ce fait et de perfectionner cette méthode simple. De leur côté, les fabricants d'appareils chimiques pourront trouver aussi cette méthode utile pour nous donner une lampe convenable à l'emploi du spectroscope et fondée sur ce principe. G. Fielding.

Extrait et résumé d'une conférence sur les couleurs des métaux et des alliages.

Par le professeur W. Chandler Roberts-Austen, à Birmingham, le 3 septembre 1886.

(*Nature anglaise*, 2 décembre 1886.)

L'auteur a fait une expérience de cours très intéressante. Il a montré que l'or peut offrir 3 couleurs tranchées : 1° la couleur jaune, bien connue, par réflexion ; 2° la couleur bleu verdâtre ; 3° ou d'un *rouge rubis*, par transmission.

La couleur bleu verdâtre est celle que donne un faisceau de lumière blanche passant au travers d'une feuille d'or étalée sur une lame de verre.

La couleur rubis s'obtient en dirigeant le faisceau de lumière électrique au travers d'un tube contenant une solution très étendue de chlorure d'or (28 à 29 milligrammes de chlorure par litre) et à laquelle on ajoute une goutte de phosphore dissous dans le sulfure de carbone.

. . . .

Il a montré ensuite l'alliage de cuivre et d'antimoine dont la nuance violette est à son maximum quand les deux métaux sont à poids égal.

. . . .

Puis il a signalé deux alliages très employés au Japon :

	Shaku-dô.		Shibu ichi.	
Cuivre	94,50	95,77	67,31	51,10
Argent	1,55	0,08	32,07	48,93
Or	3,73	4,16	trace.	0,12
Plomb	0,11	»	»	»
Fer	trace.	»	0,52	»
Arsenic	trace.	»	»	»
	99,89	100,01	99,90	100,15

Le shaku-dô a été employé pour de très grands ouvrages ; on en a fait des statues colossales. Une de ces statues fondue à Nara, dans le VII^e siècle, est particulièrement remarquable.

Le shibu-ichi présente de nombreuses variétés.

Les deux alliages ont cet intérêt que les métaux précieux sont sacrifiés, on peut dire, pour produire des résultats voulus : le shaku-dô reçoit l'or pour devenir susceptible d'une belle et riche couche pourpre, ou *patiné*, lorsqu'on le traite par certaines solutions au vinaigre.

D'après des artistes japonais qui se trouvaient à Londres, l'auteur a appris que ces solutions employées bouillantes sont composées de :

	I.	II.	III.
	—	—	—
Vert de gris	418 grains.	87 grains.	220 grains.
Sulfate de cuivre	292 —	437 —	540 —
Nitre	»	87 —	»
Sel commun	»	146 —	»
Soufre	»	233 —	»
Eau	4 lit. 543	»	4 lit. 543
Vinaigre	»	4 lit. 543	5 drachmes

La première est la plus employée.

Le cuivre pur bouilli dans le nº III devient d'un rouge brunâtre, le shaku-dô prend une belle couleur pourpre.

Avec une petite quantité d'antimoine, le cuivre donne une couleur très différente de celle du cuivre pur.

. . . .

L'auteur donne ensuite des renseignements sur un assemblage par superposition des alliages dont nous venons de parler, entremêlés de couches d'or et d'argent. Ces assemblages à demi-perforés en cônes, ou en cannelures, et battus jusqu'à faire disparaître les creux, produisent des effets très variés et remarquables.

Mais nous croyons devoir renvoyer le lecteur à l'article de la *Nature*.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Décembre 1886.

I. — Produits chimiques.

— 177742. — 6 août 1886, Dequoy et Vial, boulevard Victor-Hugo, 79, Lille. — Procédé d'extraction de la gélatine végétale ou matière pectique des végétaux, en vue de son utilisation subséquente dans l'industrie.

— 177749. — 3 août 1886, Dubois, représenté par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de sublimation du soufre à basse température, permettant d'obtenir une fleur de soufre impalpable.

— 177779. — 4 août 1886, Société Bowes-Scott et Read, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans les appareils pour évaporer l'eau de mer et autres solutions et liquides en général.

— 177790. — 5 août 1886, Egrot, rue Mathis, 23, Paris. — Appareil basculeur de sûreté.

— 177816. — 6 août 1886, comte de Montgelas, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvel appareil destiné à la fabrication du gaz chlore.

— 177818. — 6 août 1886, le même. — Nouveau procédé de fabrication du chlorure d'aluminium et du chlorure double d'aluminium et de sodium.

— 177819. — 6 août 1886, le même. — Perfectionnements dans les fours à retortes pour la fabrication du chlorure d'aluminium et du chlorure double d'aluminium et de sodium.

— 177832. — 28 juin 1886, Kessler, à Clermont-Ferrand. — Procédé de production de cuivre et de ses oxydes au moyen de son sulfure, et leur emploi industriel à la désulfuration des sulfures solides ou liquides.

— 177855. — 9 août 1886, Antelme et Ferret, représentés par Buchwalder, 12, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication du carbonate de baryte artificiel par l'emploi du sulfate de baryte et des carbonates alcalins.

— 177876. — 10 août 1886, docteur Knoll, représenté par Elsner et Nauhart, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour la production d'éthers d'acide carbonique de morphine.

— 177904. — 10 août 1886, docteur von Heyden, représenté par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de fabrication des acides oxychinolin carboniques.

— 177929. — 12 août 1886, Société anonyme des mines et fonderies de zinc de la Vieille-Montagne, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau procédé de fabrication directe du blanc de zinc.

— 177941. — 13 août 1886, docteur Knoll, représenté par Elsner et Neuhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour la fabrication de méthylmorphine (codéine), d'éthylmorphine et d'autres homogènes supérieurs de la morphine.

— 178047. — 18 août 1886, Dempster, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les appareils servant à extraire la liqueur ammoniacale pour la production du sulfate d'ammoniaque.

— 178072. — 20 août 1886, Coltelloni, rue Poisson, 14, Paris. — Procédé annexe aérifère pour distillation, épuration et rectification, *système P. Coltelloni.*

— 178194. — 27 août 1886, Société Chemische Fabrik Vorm, Hofmann und Schôtensack, représentée par Fayollet, rue de Turbigo, 45, Paris. — Obtention du produit dit : *Salol.*

— 178197. — 20 août 1886, Valent et Moncassin : le premier, route de Toulouse et le deuxième, rue de la Prade, à Carcassonne. — Appareil qui, sous le brassage énergique de l'eau dans un corps de pompe aspirant et refoulant quelconque, sert à dissoudre le sulfure de carbone à n'importe quelles doses de concentration.

— 178203. — 27 août 1886, Sorel, représenté par Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique.

— 178268. — 31 août 1886, Mathew, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Armoire de sûreté perfectionnée pour les produits pharmaceutiques, vénéneux, etc.

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 177684. — 29 juillet 1886, Doutte, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau genre de chandelles et leurs procédés de fabrication.

— 177881. — 10 août 1886, Clute Rose et Auberty, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication du savon.

— 178089. — 23 août 1886, Bavozet et Ravier, représentés par Bretton, rue Cité-Delassalle, 12, à Villeurbanne (Rhône). — Produit destiné au repassage du linge.

— 178126. — 23 août 1886, Société Laquai et Cᵉ, représentée par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé pour épurer des huiles détériorées ou fermentées d'origine quelconque et des huiles extraites de matières premières fermen-

tées, et en obtenir, au moyen d'une distillation par la vapeur surchauffée, des produits purs et parfaitement saponifiables.

V. — Essences, résines, cires, caoutchouc.

— 177668. — 22 mars 1886, Tournaire fils, à Grasse (Alpes-Maritimes). — Perfectionnements consistant à décharger l'alambic par son double fond au lieu de le décharger par sa calandre.

— 177723. — 31 juillet 1886, docteur Jeserich, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication d'un asphalte artificiel sans application d'asphaltes naturels ou de bitumes obtenus par le traitement de ces asphaltes.

— 177859. — 9 août 1886, Guignard, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Genre de vernis.

— 178228. — 28 août 1886, Crouzillac, représenté par Barbe, boulevard Voltaire, 156, Paris. — Système de bouchage pour estagnons dit : *Bouchage de sûreté.*

— 178230. — 28 août 1886, Franconi, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Cire remplaçant le cirage pour chaussures, dites : *Cire Franconi.*

VI. — Sucre.

— 177591. — 29 juillet 1886, Leprêtre et Villion, à Catillon-sur-Sambre (Nord). — Presse filtrante.

— 177942. — 13 août 1886, Bréhier, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareils propres au transvasement des glucoses, sirops et liqueurs quelconques.

— 177956. — 14 août 1886, Laberie, rue de Douai, 27, Paris. — Appareil à évaporer les jus de cannes à sucre, betteraves, etc.

— 178141. — 24 août 1886, Wass, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé d'utilisation de la chaux et autres matières calcaires imprégnées de substances sucrées.

— 178280. — 31 août 1886, Krogg, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements aux plateaux cannelés pour filtres-presses.

VII. — Boissons.

— 177572. — 28 juillet 1886, Vaillant et Baron, représentés par Paul Sée, rue d'Amiens, 15, Lille. — Pompe à bière.

— 177609. — 27 juillet 1886, Fossier, élisant domicile chez le sieur Holtzmann, rue Manin, 77, Paris. — Application de la diffusion pour l'extraction du jus des pommes et des poires.

— 177646. — 28 juillet 1886, Chemin, représenté par Gudman et C^e, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Bonde filtrante et désinfectante pour la conservation de toutes boissons fermentées.

— 177666. — 29 juillet 1886, Société Hervé et Moulin, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Appareil doseur de sirop pour la fabrication des boissons gazeuses.

— 177691. — 30 juillet 1886, Société dite : Filter et Filtrirapparate-Fabrik Heinrich Stockheim, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'appareil dit : *isolateur*, destiné à empêcher la bière et les autres liquides gazeux de mousser pendant le remplissage des futailles.

— 177894. — 14 août 1886, Société S. Tessier et Molène, à Codognan (Gard). — Fabrication du vin de raisin sec rougi avant ou pendant la fermentation, au moyen

d'une addition de la matière colorante naturelle du vin rouge extraite, soit de la lie de vin, soit du marc de raisins frais.

— 177953. — 17 août 1886, de Storitz, représenté par Imer-Schneider, à Ambilly (Haute-Savoie). — Nouvelle bouteille-siphon pour liquides gazeux très volatils.

— 178131. — 26 août 1886, Romain, cours Saint-André et avenue de la Gare, 2, à Grenoble. — Pompe automatique faisant monter la bière ou tout autre liquide de la cave à une salle de consommation.

— 178240. — 3 septembre 1886, Farinaux (dame), représentée par son mari Isidore Farinaux, à Lille. — Appareil automatique à produire l'acide carbonique ou autre gaz sous pression constante pour le débit des bières et la fabrication des eaux gazeuses.

— 178299. — 1er septembre 1886, Baudet, rue Saint-Maur, 144, Paris. — Bouchon à griffes.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

— 177796. — 5 août 1886, Société Broyer fils et P. Petit, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'ozonisation de l'oxygène en vue de la désinfection des flegmes alcooliques et des autres applications similiaires de l'ozone.

— 177809. — 6 août 1886, Lombard, boulevard Beaumarchais, 79, Paris. — Panneau, diviseur des macérateurs dans les distilleries agricoles.

— 177823. — 7 août 1886, Vanden Hoff, élisant domicile chez le sieur Gracia, à Saint-Jean-de-la-Ruelle (Loiret). — Fabrication d'un vinaigre comestible au moyen d'un fruit exotique, la datte.

— 177854. — 9 août 1886, Cuisinier, représenté par Dugué, boulevard Richard-Lenoir, 58 *bis*, Paris. — Procédé de fermentation alcoolique.

— 177868. — 10 août 1886, Goetz, représenté par Danzer, rue Pascal, 40, Paris. — Wagon cuve pour le transport, sans futailles, des vins, alcools, etc.

— 177886. — 5 août 1886, Trottier fils, à Hussein-Dey (Alger). — Trappe hydraulique pour cuves et foudres à vin; perfectionnements de la trappe de sûreté des sieurs Boué frères.

— 178196. — 10 août 1886, Leroux, rue Michelet, 62, à Agha Mustapha (Alger). — Nouvel appareil destiné à l'ouillage des vaisseaux coutenant des boissons fermentées.

— 178241. — 3 septembre 1886, Vivien, à Grimbosq (Calvados). — Procédé supprimant le mauvais goût des eaux-de-vie en éliminant dans la distillation les vapeurs lourdes qui sont la cause déterminante de ce mauvais goût.

— 178276. — 31 août 1886, Société Noël Gautier et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de bouchage, de sûreté pour bouteilles et récipients de tous genres.

IX. — Substances organiques alimentaires et autres et leur conservation.

— 177598. — 26 juillet 1886, Spühl, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans les machines à faire les saucisses.

— 177657. — 31 juillet 1886, Bruère, à Birambits-Bègles (Gironde). — Machine servant au nettoyage et rinçage de la morue par jet d'eau continu.

— 177721. — 31 juillet 1886, Bonnal fils, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système perfectionné d'agrafeuse pour boîtes métalliques de tous genres, dit: *Rapide agrafeuse Bonnal.*

— 174851. — 10 août 1886, Turbeaux, rue des Salenques, 23, Toulouse. — Presse à viande *automatique.*

— 178003. — 17 août 1886, Ellin, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris.— Perfectionnements dans la fabrication du lait concentré.

— 178043. — 18 août 1886, docteur Mancion, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé particulier de traitement des bois par injections successives de deux solutions chimiques susceptibles de former, par combinaison dans les cellules du bois, des corps antiseptiques insolubles.

— 178158. — 25 août 1886, Mudge, représenté par Matray et Cᵉ, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouvel appareil pour mettre les fruits, légumes et autres produits analogues en conserves.

— 178260. — 31 août 1886, Zuntz (dame veuve), représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour obtenir un meilleur rendement en café brûlé.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Novembre 1886.

— 176950. — 24 juin 1886, Guy, à Bergerac (Dordogne).—Compostré générateur de vignobles phylloxérés.

— 177025. — 29 juin 1886, Larieux et Grégoire, rue Amélie, 3, à Marseille. — Biscuit, dit : *Universel* destiné à l'engrais des animaux.

— 177023. — 12 juin 1886, Legerot, professeur à l'École des sciences d'Alger. — Fontaine filtrante inaltérable du docteur *Legerot.*

— 176963. — 23 juin 1886, Blundstone, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans le traitement des déchets d'étain, de fer-blanc, de plomb et de fer-blanc terne.

— 176997. — Procédé de fabrication d'un papier à calquer, invariable, se lavant facilement pour l'autographie, et le procédé de report.

— 177022. — 28 juin 1886, Denis, rue de la Fère, 17, à Saint-Quentin. — Emploi des silicates alcalins notamment des silicates de potasse et de soude à la trempe et à la composition des cartons et des papiers destinés à divers emplois industriels.

— 176965. — 23 juin 1886, Millochau et Chailly, rue Claude-Bernard, 88, Paris. Appareil de tannage rapide et accéléré pour tanner toutes les peaux ou pachydermes.

— 177171. — 3 juillet 1886, Solvay, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. Nouveau procédé de fabrication simultanée de phosphates assimilables et de sulfate d'ammoniaque.

— 177197. — 5 juillet 1886, de Wilde, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé pour transformer les phosphates minéraux en engrais directement assimilables par les plantes, sans l'intervention des acides.

— 177117. — 30 juin 1886, de Gronsilliers, représenté par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Procédé pour extraire le fer des minerais argileux qui contiennent des éléments d'oxyde de fer et spécialement de bauxite.

— 177073. — 29 juin 1886, Société industrielle et commerciale des métaux, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Procédé d'inoxidation du cuivre ou de ses alliages, en vue d'en préserver indéfiniment la surface.

- 177116. — 30 juin 1886, de Gronsilliers, représenté par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Procédé pour l'obtention de l'aluminium par l'électricité.

— 177043. — 26 juin 1886, Pommé, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de tannage des cuirs et des peaux.

— 177314. — 9 juillet 1886, Schauenburg, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de pierres artificielles.

— 177233. — 6 juillet 1886, Headley, représenté par Sautter et de Mestral, rue de Baillif, 11, Paris. — Nouvel alliage remplaçant l'or à 14 carats pour recevoir la dorure dans la fabrication d'articles dorés de toutes sortes.

— 177248. — 6 juillet 1886, Clark, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans le procédé ayant pour but d'obtenir avec l'aluminium des alliages de cuivre et d'autres métaux.

— 177251. — 6 juillet 1886, Société anonyme le ferro-nickel, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la métallurgie du cuivre (*Procédé Le Chesne*).

— 177293. — 8 juillet 1886, Desolu, représenté par Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 34, Paris. — Nouvelle pile à deux liquides, à plusieurs vases poreux.

— 177303. — 9 juillet 1886, Hugon, rue Richepanse, 14, Paris. — Pile à circulation capillaire centrifuge.

— 177330. — 10 juillet 1886, Pratt, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné de dorure sur verre.

— 177380. — 13 juillet 1886, Salmon, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du fer puddlé.

— 177469. — 17 juillet 1886, Hamélius, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Cubilot et haut fourneau avec chauffage au gaz.

— 177427. — 16 juillet 1886, Laffitte, représenté par Martin, rue Saint-Maur, 104, Paris. — Perfectionnements apportés au procédé de soudage des métaux de nature différente et sur de grandes surfaces, principalement pour le soudage des feuilles de cuivre sur plaques ou feuilles d'acier et de fer.

— 177456. — 17 juillet 1886, Bourgeois, rue de la Collégiale, 25, Paris. — Procédé ayant pour objet d'obtenir l'étain pur.

— 177382. — 13 juillet 1886, Bourdais, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Nouvelle disposition de pile électrique portative.

— 177411. — 15 juillet 1886, Dun et Hasslacher, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements aux piles électriques à liquides alcalins.

— 177465. — 17 juillet 1886, Gassner, représenté par Dutmar, rue du faubourg Saint-Denis, 39, Paris. — Perfectionnements apportés aux piles galvaniques.

— 177414. — 15 juillet 1886, Schlumberger, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Ensemble de moyens ayant pour objet d'empêcher la falsification des titres, effets de commerce, etc.

177429. — 16 juillet 1886, Petrement, passage Sabra, 13, à Malakoff (Seine). — Préparation des nouveaux papiers transparents nommés *baudruches* du *Annam*, dits : *Papiers Petrement.*

— 177548. — 22 juillet 1886, Grabau, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé de fabrication de l'aluminium et des alliages d'aluminium.

— 177541. — 21 juillet 1886, Lugo, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les piles galvaniques.

— 177534. — 21 juillet 1886, Musil, représenté par Buch-Walder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des papiers de sûreté pour lettres de change, chèques, etc.

— 177489. — 19 juillet 1886, Maîche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Composition propre à la destruction de tous les insectes nuisibles à l'agriculture.

— 177509. — 20 juillet 1886, Orlay (dame veuve), représentée par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Imperméable universel.

Décembre 1886.

— 177768. — 7 août 1886, Henry, à Saint-Dizier (Haute-Marne). — Perfectionnements à la fabrication des ciments.

— 177717. — 31 juillet 1886, comte de Massia, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé d'extraction de l'aluminium.

— 177610. — 27 juillet 1886, Carré, représenté par Atron, rue des Vignolles, 51, Paris. — Perfectionnements aux appareils réfrigérants.

— 177627. — 27 juillet 1886, Chaseray, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de pile électrique.

— 177655. — 28 juillet 1886, Haberlein, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Pile secondaire.

— 177571. — 28 juillet 1886, Daplincourt, Meunier (dame) et Meunier (Gustave), élisant domicile chez le sieur Martial de Jurquet, à Raismes (Nord). — Perfectionnements apportés dans la préparation des briques ou produits réfractaires.

— 177664. — 29 juillet 1886, Tissot, représenté par Mathieu, boulevard Voltaire, 71, Paris. — Tannage des cuirs.

— 177824. — 9 août 1886, Froment et Valat, route du Pont-Juvénal, à Montpellier. Nouveau moyen de combattre le phylloxera par l'emploi des corps gras.

— 177870. — 10 août 1886, Raabe et Henning, représentés par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Mode de fabrication de fils, tissus et étoffes feutrées au moyen de fibres animales et végétales; les fibres végétales étant traitées de façon à acquérir les propriétés et l'apparence de fibres animales et pouvant aussi être employées seules pour la fabrication des fils, tissus et étoffes feutrées.

— 177931. — 12 août 1886, Randall, représenté par Armengaud jeune, boulevard Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements relatifs au traitement des cocons de soie, de la soie grège et autres matières analogues.

— 177991. — 16 août 1886, Wolf, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de préparation de fibres longues de cellulose de bois, susceptibles d'être filées et blanchies.

— 177999. — 20 août 1886, Pesier, faubourg de Cambrai, à Valenciennes. — Méthode manufacturière rationnelle pour obtenir, à l'état écru ou blanchi, les fibres des alfas ou autres plantes, avec récupération des agents de traitement et utilisation des résidus.

— 177804. — 7 août 1886, Chapert jeune, à Castres (Tarn). — Nouveau procédé de dégraissage des laines en fil.

— 177890. — 13 août 1886, Décloquement, rue Lecointre, 18, Reims. — Nouveau procédé dit : *le préservateur*, pour l'imprégnation des courroies, tissus, cordages, papiers, etc.

— 177922. — 12 août 1886, Harrison, représenté par Dittmar, rue du faubourg Saint-Denis, 39, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'amidon et de la peinture résistante à l'incendie dans le but de rendre les tissus et le bois non inflammables.

— 177943. — 13 août 1886, Hegnaure, représenté par Matray et Cᵉ, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Procédé pour produire un bronze verni servant à la fabrication de nattes et chapeaux d'une couleur bronzée.

— 178039. — 18 août 1886, Siemens, représenté par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Pour régénérateur à gaz pour la réduction continue des minerais de fer, et moyens employés pour réparer le four sans l'arrêter.

— 178034. — 18 août 1886, Schröder et Perner, représentés par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Procédé pour la préparation d'un enduit métallique ou point oxydale sur tout genre d'objets.

— 178076. — 20 août 1886, Roy, représenté par Barbe, boulevard Voltaire, 156, Paris. — Perfectionnements dans le chauffage et le laminage des métaux.

— 177814. — 6 août 1886, Aron, représenté par Matray et Cᵉ boulevard Henri IV, 31, Paris. — Pile électrique.

— 177843. — 7 août 1886, Pearce, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Système de pile électrique (brevet anglais).

— 177885. — 10 août 1886, Thomsom, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédés et appareils perfectionnés pour la soudure des métaux.

— 177910. — 11 août 1886, Société Perreux-Lloyd et Etève, représentée par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Pile primaire de longue durée.

— 177930. — 12 août 1886, Hughes et Chambers, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des charbons servant à l'éclairage électrique.

— 177981. — 16 août 1886, Crosse, représenté par Matray et Cᵉ, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouveau moyen augmentant considérablement la durée d'action d'une pile électrique.

— 178066. — 19 août 1886, Kendall, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Composition destinée à être employée comme excitateur ou agent chimique, dans les piles électriques.

— 178090. — 21 août 1886, Kauffer, représenté par Buchwalder, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Pile galvanique perfectionnée.

— 177848. — 7 août 1886, Drake, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les procédés et appareils employés à la fabrication du gaz provenant de la benzine ou autre huile analogue convenable.

— 178198. — 24 août 1886, Cousté, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour détruire le phylloxera radicicole et son œuf d'hiver et tous les parasites viticoles, tant animés que cryptogamiques.

— 178164. — 25 août 1886, Benedictus, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouvel enduit chimique dit: *Mordancia colora*, servant à enlever les vieilles couches de couleurs des portes, châssis, fenêtres, etc.

— 178114. — 23 août 1886, Société dite: *The Bright Platinum plating Company Limited*, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements apportés au dépôt du platine par l'électricité.

— 178121. — 23 août 1886, comte de Montgelas, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé d'extraction de l'aluminium du chlorure d'aluminium et du chlorure double d'aluminium et de sodium.

— 178122. — Le même. Nouveau procédé d'extraction de l'aluminium des chlorures de cette base.

— 178123. — Le même. — Perfectionnements dans les procédés de dépôt d'aluminium par galvanoplastie.

— 178266. — 31 août 1886, Barbier et Lechanché, représentés par Albert Cahen,

boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système perfectionné de piles électriques primaires dites : *Piles Lechanché-Barbier.*

— 178195. — 15 juillet 1886, Quiri, élisant domicile chez le sieur Salber, chemin de Villers, rue Vannez, 7, à Nancy. — Perfectionnements dans la fabrication et l'emploi d'un nouveau liquide volatil appelé liquide carbonosulfureux.

— 178221. — 28 août 1886, Ferrario, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Appareil pour la fabrication du gaz d'éclairage moyennant la distillation de déchets de pétrole ou d'autres matières huileuses.

— 178162. — 25 août 1886, Fontenilles, rue du Faubourg Saint-Denis, 146, Paris. — Procédé de désinfection des lignites.

— 178199. — 30 août 1886, Maille fils, représenté par Roche, boulevard de la Madeleine, 96, Marseille. — Produit dit : Pâte flambo-calorifique destinée à l'éclairage et au chauffage.

— 178108. — 21 août 1886, Garaud, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris, — Papiers, toiles et rubans adhésifs pour dessin, lavis, aquarelle.

— 178216. — 27 août 1886, Nesbit, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des cuirs et peaux pour le tannage et autres destinations.

A PROPOS DU GERMANIUM

M. Clemens Winkler, l'auteur de la découverte du germanium, a fort mal accueilli la proposition que nous lui avions faite, dans notre numéro de juin 1886, p. 691, de changer le nom de *germanium* en celui d'*ekasilicium*. Voici ce que nous disions :

« Ce serait rendre à M. Mendelejeff un hommage mérité, et dû certainement à la géniale conception du savant russe, que de donner à l'avenir aux éléments annoncés par lui les noms qu'il leur a donnés lui-même. Que M. Winkler commence et donne l'exemple, qu'il abandonne ce nom de *germanium* qui a un goût de terroir trop prononcé et dont la consonnance peut le faire confondre avec le *géranium*, et qu'il donne à son nouvel élément le nom de *ekasilicium.* »

Or, voici la réponse de M. Winkler, que nous trouvons dans le *Journal for Praktische Chemie*, n^{os} 15 et 16, 14 août 1886, pages 183 et 184 : D^r Q.

« On pouvait croire qu'au sujet de cette conquête il ne saurait y avoir de place à aucun autre sentiment qu'à celui de la joie la plus pure. Néanmoins, ici aussi les attaques n'ont pas manqué. C'est, chose inattendue, le nom du nouvel élément, le nom de germanium, qui a eu le malheur de devenir ici la pierre d'achoppement. Je n'aurais point fait mention, à cette place, de ce détail insignifiant en lui-même, si l'éditeur du *Moniteur scientifique*, M. Quesneville, à Paris, s'affranchissant de toute considération objective, ne m'avait pas adressé publiquement l'invitation d'abandonner le nom de germanium, qui, dit-il, « a un goût de terroir trop prononcé, » et de le remplacer par celui de *ekasilicium*, qui a été introduit provisoirement par Mendelejeff dans le système périodique.

« Certes, on peut discuter si dans la science, en raison de son caractère international, une dénomination patriotique, comme celle dont il est ici question, est bien à sa place, et s'il ne serait pas plus à propos d'emprunter le nom qu'on veut choisir à la mythologie ou à un autre domaine quelconque regardé comme neutre. Mais, d'un autre côté, il faut considérer aussi que les particularités d'un corps simple ne ressortent pas toujours, dès

le début, avec assez de netteté pour fournir une base à une dénomination parfaitement adaptée.

« D'une manière générale, le choix du nom importe d'autant moins que, quel que soit ce nom, une critique mesquine y trouvera toujours à redire. Mais que ce soit précisément M. Quesneville qui vienne émettre à mon adresse une prétention du genre de celle mentionnée ci-dessus, c'est ce qui est d'autant plus inconcevable que, il y a bien plus longtemps déjà, en France, à l'occasion de la découverte du gallium, le fait d'une désignation patriotique toute semblable s'est produit. Faut-il donc que Lecoq de Boisbaudran appelle maintenant son gallium *ekaaluminium*, et L.-F. Nilson doit-il, lui aussi, changer le nom de son seandium en celui de *ekabor* ? M. Quesneville est muet là-dessus; il me permettra donc de traiter également par le silence sa proposition, aussi injustifiée que peu pratique. »

Nouvelle méthode d'essai du sulfate de quinine au point de vue des alcaloïdes qui l'accompagnent généralement.

Par O. Schlickum.

Chemiker Zeitung, 1887, p. 24, d'après *Pharm. Ztg.*, 1887, p. 23.

L'auteur a essayé de tirer parti, pour caractériser les alcaloïdes concomitants, qui accompagnent le sulfate de quinine dans ses préparations commerciales, de la grande insolubilité du chromate de quinine, signalée par de Vrij.

Il a reconnu que non seulement la quinine, mais aussi la cinchonine, forme un chromate qui, à la température ordinaire exige environ 2,000 parties d'eau pour se dissoudre.

Dans une dissolution de 0 gr. 01 de sulfate de quinine ou de cinchonine dans 20 centimètres cubes d'eau, le chromate de potasse ne produit aucun précipité.

Les chromates de quinidine et de cinchonidine sont, au contraire, beaucoup plus solubles dans l'eau.

Une solution saturée à froid de chromate de quinine ne précipite pas, par les alcalis caustiques, l'hydrate de quinine ayant à peu près la même solubilité dans l'eau que le chromate de quinine. Si donc l'on précipite une liqueur de sulfate de quinine par le chromate de potassium et que l'on attende la complète cristallisation du chromate de quinine, ce qui exige au moins quatre heures, la liqueur filtrée ne se trouble pas lorsque l'on y ajoute de la soude caustique, *si le sulfate de quinine employé est pur*.

Au contraire, s'il contient de la cinchonidine, de la quinidine ou de la cinchonine, il se forme un trouble floconneux opaque. La cinchonine, en effet, ne se dissout que dans 4,000 parties d'eau, tandis que son chromate se dissout dans 2,000 parties ; la soude caustique trouble, par conséquent, la solution saturée de chromate de cinchonine.

La solubilité des chromates de quinidine et de cinchonidine dans l'eau est d'environ 1 : 400. Les bases elles-mêmes sont beaucoup moins solubles, et ce que nous venons de dire pour le chromate de cinchonine s'applique par conséquent aussi aux chromates de ces alcaloïdes.

En se basant sur ces observations, l'auteur a basé la méthode d'essai que voici :

Dans un tube à essai, portez à l'ébullition 0 gr. 5 de sulfate de quinine avec 10 centimètres cubes d'eau distillée, puis ajoutez 0 gr. 15 de chromate (neutre) de potasse pulvérisé. Agitez soigneusement et mettez l'essai de côté pendant au moins quatre heures, en le remuant de temps à autre. Après ce temps, jetez sur un filtre. Si le sulfate de quinine est pur, la liqueur filtrée ne doit se troubler ni immédiatement ni au bout d'une heure par l'addition d'une goutte de soude caustique (lessive ordinaire à 36 ou 40°).

En ce qui concerne la sensibilité de cette réaction, l'auteur a reconnu qu'en présence de un demi pour 100 de sulfate de cinchonine, ou de 1 pour 100 de sulfate de quinidine ou de cinchonidine, la liqueur se trouble et donne en moins d'une heure, après l'addition de la soude, un précipité floconneux.

On sait qu'un sulfate de quinine, qui ne contient que des quantités aussi minimes d'alcaloïdes concomitants, répond à tous les besoins de la thérapeutique.

Le procédé ci-dessus se recommande donc à la fois par sa sûreté et sa simplicité d'exécution.

Le professeur Vulpius a mis à l'épreuve la méthode de Schlickum et la regarde comme une solution tout à fait satisfaisante de la question, si souvent débattue, de l'essai des quinines.

Un procédé, reposant sur le même principe, basé sur la solubilité des oxalates des alcaloïdes, a été étudié par Schaefer et donne également d'excellents résultats. Ce travail sera publié incessamment. — (Pharm., C. H., 1887, p. 44.)

Sur l'action physiologique de la saccharine.

Dingler's polyt. Journ., t. 262, p. 83.

D'après une communication d'Ivan Levinstein (1), toutes les recherches faites jusqu'à ce jour sur l'action physiologique de la saccharine démontrent la parfaite innocuité de ce produit.

En Italie, Arducco et Mosso ont conservé pendant plusieurs jours des grenouilles dans une solution aqueuse neutre de saccharine; les animaux soumis à cette expérience n'ont manifesté aucun signe d'incommodité. Des chiens ont reçu pendant plusieurs jours des quantités de saccharine croissantes jusqu'à 5 grammes par jour sans qu'on ait pu remarquer aucune perturbation; leur poids n'a pas été modifié et la saccharine s'est retrouvée presque en totalité dans les urines. On n'a observé aucune modification dans la quantité et le poids spécifique des urines émises; l'urée et l'acide sulfurique n'ont pas varié davantage. La décomposition et la putréfaction des urines sont retardées par la présence de la saccharine.

Les expériences des mêmes auteurs sur l'homme, d'accord avec celles du docteur Stutzer de Bonn, ont mis en lumière l'innocuité absolue de la saccharine vis-à-vis de l'organisme humain. Une absorption régulière de 5 grammes par jour n'a produit aucun indice de trouble fonctionnel, aucune diminution d'appétit. L'élimination de la substance se fait par les reins; ni la salive, ni le lait, ni les excréments ne contiennent trace de saccharine.

Le pouvoir sucrant de 5 grammes de saccharine est équivalent à peu près à celui d'un kilogramme de sucre.

E. Salkowsky (2) confirme les observations de Stutzer.

En ce qui concerne l'action de la saccharine sur les diabétiques, le docteur Dreschfeld de « Owens College », à Manchester, n'a remarqué aucune modification de la quantité d'urine, ni de la dose de sucre émis par ces malades mis au régime de la saccharine. Celle-ci paraît simplement, en raison de ses propriétés faiblement antiseptiques, retarder quelque peu la digestion des substances protéïques et des hydrates de carbone.

D'après Stutzer, une petite quantité de saccharine augmente l'activité diastasique du malt.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie veuve CHARLES DUNOD, 49, quai des Grands-Augustins.

La librairie Dunod poursuit avec un succès mérité la grandiose entreprise de son Encyclopédie chimique. Cette publication sera un titre de gloire pour M. Frémy, qui en

---

(1) *Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, 1886, p. 421.
(2) *Virchow's Cerchiv.*, 1886, p. 46.

a conçu l'idée et a su bien choisir ses collaborateurs. Au point où elle se trouve aujourd'hui, cette colossale entreprise ne peut plus s'arrêter : elle ne fera que s'agrandir encore. Heureux donc les souscripteurs de la première heure, car, une fois épuisé, cet ouvrage ne se réimprimera plus que par parties séparées. Nous recevons aujourd'hui les fascicules ci-dessous :

Tome VIII. Chimie organique, 6e fascicule. Alcalis organiques. 1re section : alcalis organiques artificiels. 2e partie : série aromatique, par M. Edme Bourgoin, professeur à l'École supérieure de pharmacie, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. — 1 vol. grand in-8° de 1634 pages. — Prix : 50 francs.

Tome VIII. Chimie organique, 8e fascicule (appendice). Essai sur l'isomérie de position par M. Albert Colson, répétiteur à l'École polytechnique. — 1 vol. grand in-8° de 72 pages.

Tome III. Métaux, 2e cahier. Potassium, par M. G. Rousseau, sous-directeur du laboratoire à la Faculté des sciences. — 1 vol. grand in-8° de 220 pages. — Prix : 10 francs.

Tome III. Métaux, 10e cahier. Manganèse, par M. Moissan, professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris. — 1 vol. grand in-8° de 254 pages. — Prix : 10 francs.

Tome X. Applications. Teinture et apprêts des tissus de coton, par Léon Lefèvre, ingénieur chimiste. — 1 vol. grand in-8° de 262 pages, avec 10 grandes planches hors texte représentant les machines et 48 gravures sur bois intercalées dans le texte. — Prix : 10 francs.

Comparé à d'autres fascicules de l'Encyclopédie, ce dernier volume vaudrait au moins 30 francs; mais probablement le tirage à part est beaucoup plus élevé et sera d'une vente dix fois plus forte.

On trouve à la même librairie :

Berthelot, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, et Jungfleisch, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École de pharmacie. — **Traité élémentaire de chimie organique**, 3e édition, avec nombreuses figures. — 2 vol. in-8°. — Prix : 25 francs.

Librairie HACHETTE et Ce, 70, boulevard Saint-Germain.

L'atmosphère. Météorologie populaire, par Camille Flammarion. — Cette publication formera un magnifique volume grand in-8° de 800 pages, qui paraîtra en 25 livraisons à 50 centimes. Chaque livraison de 32 pages, protégée par une couverture, comprendra de nombreuses gravures. Cet ouvrage, illustré de 300 figures environ, contiendra 15 planches en chromotypographie, 2 cartes tirées en couleurs et 17 cartes insérées dans le texte. Il paraît régulièrement une livraison par semaine, le samedi, depuis le 26 mars 1887.

Association française pour l'avancement des sciences. Compte rendu de la quinzième session, Nancy, 1886. — Vient de paraître la première partie contenant les documents officiels et les procès-verbaux. — 1 vol. grand in-8° de 330 pages. — La 2e partie, la plus importante, paraîtra lors de la prochaine session, en août 1887. On peut se procurer le premier volume au secrétariat de l'**Association,** 4, rue Antoine-Dubois.

Librairie GEORGES MASSON, 120, boulevard Saint-Germain.

Etudes expérimentales et cliniques sur la tuberculose, publiées sous la direction de M. le professeur Verneuil. Secrétaire de la rédaction : docteur L.-H. Petit. — Premier fascicule, 1 vol. in-8° de 338 pages. — Cet ouvrage est vendu au profit de la souscription pour un fonds d'encouragement pour les études sur la guérison de la tuberculose. A la date du 15 février 1887, le montant de la souscription était de 54,602 fr. 75 cent.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I[er]. — I[re] PARTIE

Livraison 546 JUIN Année 1887

SUR LA PERTE DE L'AZOTE PAR LES PLANTES PENDANT LA GERMINATION ET LA CROISSANCE

Par MM. W.-O. ATWATER et E.-W. ROCKWOOD.

(*American chemical Journal*, t. 8, n° 5).

Dans plusieurs expériences faites par l'un de nous sur l'*Absorption de l'azote atmosphérique par les plantes* (1), une perte apparente d'azote avait été constatée qui avait rendu désirable l'étude de la question de la mise en liberté de l'azote de ses composés dans les graines en germination.

La question que nous avons posée peut être formulée ainsi qu'il suit :

Pendant la germination des graines et les premières phases de la croissance des plantes, peut-il y avoir une perte d'azote assez considérable pour affecter les résultats des expériences analogues avec celles mentionnées plus haut?

Le plan des expériences instituées par nous en vue d'obtenir des données sur cette question consistait à faire germer des pois dans des conditions appropriées et à cultiver les plantes germées pendant un temps plus ou moins prolongé dans de l'eau ou dans du sable. L'azote dans la graine était estimé d'après la détermination de l'azote dans d'autres pois du même lot dont provenait la graine. Dans les graines germées et les jeunes plantes, l'azote était déterminé directement. Dans les cas où les plantes poussaient dans le sable, on déterminait aussi l'azote qui y était laissé. L'azote était déterminé par la chaux sodée et par la méthode de Kjeldahl, et les résultats des deux déterminations s'accordaient parfaitement. La différence entre les quantités d'azote au commencement et à la fin de l'expérience montrait la perte d'azote pendant la germination et la croissance.

La durée des expériences variait de six à cinquante-deux jours et était comprise entre le jour où les graines étaient pour la première fois humectées et abandonnées à la germination, et le jour où la croissance était arrêtée et les plantes étaient analysées. Les plantes analysées se trouvaient, par conséquent, dans différentes phases de leur développement, à commencer par la phase où la germination était à peine accomplie et à

(1) *Moniteur scientifique*, où se trouve ce Mémoire, t. 27, 1885, livr. 523, juillet, p. 691 à 708.

finir par la phase où les plantes étaient en pleine croissance, si toutefois cette dernière expression peut être appliquée aux plantes qui n'avaient de nourriture en dehors de celle qu'elles s'assimilaient de l'air et de celle que renfermait primitivement la graine.

Trois séries d'expériences ont été faites. Dans les expériences de la première série, qui étaient instituées à titre d'essais préliminaires, les plantes avaient leurs racines plongées dans l'eau. Dans les expériences de la seconde et de la troisième série, les plantes poussaient dans du sable humecté avec de l'eau. Dans les deux cas, l'eau était séparée des combinaisons azotées, d'abord par distillation ordinaire, et ensuite par redistillation avec de la potasse caustique et du permanganate de potasse. Tant que les portions distillées donnaient, avec le réactif Nessler, la réaction caractéristique pour l'ammoniaque, elles étaient rejetées, et ce n'étaient que les portions évidemment pures d'ammoniaque qui étaient employées aux expériences.

Le sable était séparé des combinaisons azotées par lavage et calcination.

Des portions essayées avec de la chaux sodée ne donnaient aucune trace d'ammoniaque.

Première série. — Culture à l'eau, en plein air.

Cette série comprenait trois expériences : nos 1, 2 et 3. Les pois étaient germés dans du papier humide et suspendus, les radicules plongées dans l'eau, comme il se fait ordinairement dans la culture à l'eau.

Ils étaient placés dans la fenêtre ouverte d'une chambre contigüe avec la salle de travail de notre laboratoire de chimie. De cette façon, les plantes étaient abritées contre la pluie et la rosée tant qu'elles étaient exposées à l'air. Bien que la porte du laboratoire fût gardée toujours fermée, il est très probable qu'une certaine quantité d'ammoniaque, émanant du laboratoire, trouvât le chemin des jeunes plantes par l'intermédiaire de l'air extérieur. Cette circonstance a dû réduire jusqu'à un certain point la perte apparente d'azote. La quantité minime d'azote trouvée dans les solutions nutritives au cours des expériences des séries suivantes rend très improbable la supposition que, dans les expériences de la première série, une quantité notable de composés azotés pourrait être passée des graines et des plantes dans la solution nutritive. A la fin des expériences, quand la croissance était arrêtée et les plantes étaient analysées, celles de l'expérience no 1 étaient hautes de 2 à 6 centimètres; no 2, de 3 à 5 centimètres; no 3, de 2 à 6 centimètres. Voici les résultats des expériences.

TABLEAU 1.

Culture à l'eau, en plein air.

NUMÉRO des expériences.	NOMBRE de pois.	DURÉE de la germination et de la croissance.	AZOTE. Dans les graines au commencement de l'expérience.	AZOTE. Dans les plantes à la fin de l'expérience.	AZOTE. PERTE PENDANT LA GERMINATION et la croissance. Totale.	AZOTE. PERTE PENDANT LA GERMINATION et la croissance. Pour 100 (1).
		jours.	milligr.	milligr.	milligr.	
1	23	8	215.6	197.5	18.1	8.4
2	8	10	67.5	60.9	6.6	9.8
3	5	15	41.4	40.8	0.6	1.5

(1) De la quantité d'azote contenu dans les graines au commencement de l'expérience.

Le fait que les plantes ont manifesté, quinze jours après la germination, une si petite perte d'azote — 1.5 pour 100 de la totalité de l'azote dans les graines — était probable-

ment dû à l'absorption de l'ammoniaque de l'air par l'eau et le feuillage. Les résultats de ces expériences et des autres, aussi bien que les considérations *à priori*, conduisent à la supposition qu'il n'existe pas de relation définie et régulière entre la durée de l'expérience et la quantité d'azote perdu par les plantes.

Que l'absorption d'ammoniaque ait eu effectivement lieu, ceci a été prouvé par deux expériences, nos 4 et 5, qui ont été faites dans les mêmes conditions que les nos 1, 2 et 3, excepté que les plantes étaient placées près d'une fenêtre fermée dans l'une des pièces du laboratoire. Au temps de ces expériences, on ne travaillait pas dans ce laboratoire, et beaucoup moins d'ammoniaque se trouvait dans l'air qu'à l'ordinaire. A la fin des expériences, les plantes étaient hautes de 1 à 6 centimètres.

Le réactif Nessler donnait des traces visibles d'ammoniaque dans l'eau. Le tableau suivant montre le résultat de ces expériences.

TABLEAU II.

Plantes poussant dans l'air du laboratoire. Culture à l'eau.

NUMÉRO des expériences.	NOMBRE de pois.	DURÉE de la germination et de la croissance.	AZOTE.			
			Dans les graines au commencement de l'expérience.	Dans les plantes à la fin de l'expérience.	GAIN.	
					Total.	Pour 100.
		jours.	milligr.	milligr.	milligr.	
4	29	9	290.2	309.4	19.2	6.6
5	12	9	119.7	129.9	10.2	8.5

Il est possible qu'en partie la perte d'azote observée dans les expériences 1, 2 et 3 était due à la dissolution de la matière azotée dans l'eau dans laquelle les racines étaient *plongées*. Bien que cette source d'erreur fût, comme il a été mentionné plus haut, d'une importance minime, nous avons tenté de l'éviter par des expériences de culture au sable, expériences dans lesquelles l'azote laissé dans l'eau avoisinant les racines a été aussi déterminé.

Deuxième, troisième et quatrième séries. — Culture à l'eau, en plein air et en serres.

Les pois de ces séries étaient germés dans du sable dans lequel ils étaient abandonnés pendant un temps plus ou moins long à la croissance, ou germés d'abord dans un appareil Nobbe et transportés ensuite dans du sable. Le sable était contenu dans de petits gobelets ou de petits plats en porcelaine et gardé à l'état modérément humide pendant la durée de l'expérience.

Deuxième série, nos 6, 7 et 8. — Les pois, au nombre de 12, étaient plantés dans du sable contenu dans un petit gobelet. La couche de sable avait de 3 à 4 centimètres d'épaisseur. Les gobelets étaient gardés en l'air, mais abrités contre la pluie et la rosée. A la fin de l'expérience, les gobelets et leur contenu étaient chauffés dans un four à dessiccation pour arrêter la croissance. Dans un ou deux jours, les plantes étaient tirées du sable et l'azote était déterminé dans les unes et l'autre.

Voici quelques détails de ces expériences dont les résultats sont donnés dans le tableau III.

No 6. — Durée, 6 jours. Longueur des radicules, 1 à 4 centimètres. Une seule plumule sortit du sable, bien que la croissance semblât normale.

No 7. — Durée, 7 jours. Longueur des radicules, 2 à 5 centimètres. Une plumule au-dessus du sable.

N° 8. — Durée, 8 jours. Longueur des radicules, 2 à 5 centimètres. Une plumule au-dessus du sable. Un pois n'a pas poussé. Une croûte paraissant contenir de la matière organique s'est formée à la surface du sable. Des signes de putréfaction étaient manifestes. L'expérience paraît par conséquent avoir été anormale.

Troisième série, nos 9, 10 et 11. — Les pois étaient germés dans un appareil à germination et transportés ensuite dans une capsule de porcelaine, couverts de sable et placés dans une serre.

N° 9. — Durée, 4 jours dans l'appareil à germination et 14 jours dans le sable. Longueur des radicules (à la sortie de l'appareil), 1 à 2 centimètres. Hauteur des plantes à la fin de l'expérience, 3 centimètres.

N° 10. — Durée, 6 jours dans l'appareil et 22 jours dans le sable. Longueur des radicules (à la sortie de l'appareil), 1 à 2 centimètres. Hauteur des tiges à la fin de l'expérience, 2 à 5 centimètres.

N° 11. — Durée, 6 jours dans l'appareil et 46 jours dans le sable. Les plantes étaient hautes de 13 à 15 centimètres et semblaient avoir poussé très peu pendant les deux dernières semaines de cette période ; les feuilles commençaient à devenir jaunes. Des tendrons avaient paru.

Quatrième série, nos 12 et 13. — Même méthode que dans les séries précédentes, mais les expériences furent réalisées quelques semaines plus tard et dans une maison habitée.

N° 12. — Durée totale, 29 jours. Hauteur des tiges, 2 à 7 centimètres. Les pois ayant les plus petites tiges montraient des signes de putréfaction.

N° 13. — Durée, 42 jours. Hauteur des tiges, 6 à 10 centimètres. Celles-ci étaient à l'état stationnaire pendant quelques temps. Les feuilles commençaient à jaunir, comme dans le cas de l'expérience n° 11.

Dans les expériences 12 et 13, les racines ont été débarrassées du sable par lavage avec de l'eau; et l'azote a été déterminé dans le sable aussi bien que dans les liquides résultant du lavage. Ceux-ci ont été additionnés d'acide oxalique, pour prévenir la perte d'ammoniaque pendant la dessiccation.

Dans quelques-unes des expériences qui viennent d'être décrites, des portions de sable ont été traitées par l'eau, et le liquide a été concentré et analysé, pour les azotates, avec du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique.

Dans l'expérience n° 8, où le pois n'a pas poussé, le sable contenait une faible trace d'azotate; dans les autres, aucune trace n'en a été trouvée.

En dehors des signes de putréfaction observés dans le n° 8, des indications moins décisives de putréfaction ont pu être appréciées dans quelques autres cas.

Dans les expériences de culture au sable, des quantités minimes d'azote ont été retrouvées dans celui-ci. Une portion de cet azote provenait indubitablement des fragments de racines qui n'étaient pas faciles à séparer du sable. Il en résulte que l'eau qui avoisinait les racines des plantes n'en tirait que des quantités extrêmement petites de matière azotée soluble. C'est ce qui nous fait croire que la perte d'azote par les plantes observée dans les expériences de la première série était très peu influencée par cette cause.

Le tableau III ci-après montre que, dans chacune de ces expériences, de l'azote était mis en liberté; que la perte commençait pendant la germination; qu'il y avait recouvrement apparent d'azote dans les expériences de culture à l'eau, recouvrement d'azote dû probablement à l'absorption, par les plantes, de l'azote de l'air sous forme d'ammoniaque, mais que dans les expériences des trois dernières séries la perte d'azote était observée jusqu'à la fin.

TABLEAU III.

Expériences de culture à l'eau. — Deuxième série, culture en plein air ; troisième série, culture en terre ; quatrième série, culture dans une chambre habitée.

SÉRIES.	NUMÉRO des expériences.	NOMBRE de pois.	DURÉE de la germination et de la croissance.	AZOTE. AU COMMENCEMENT de l'expérience dans la graine.	A LA FIN DE L'EXPÉRIENCE. Dans les plantes	Dans le sable.	Total.	PERTE pendant la germination et la croissance.	
			jours.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	pour 100.
2e	6	12	6	100.3	91.7	2.6	94.3	6.0	5.9
	7	12	10	102.9	89.2	2.8	92.0	10.9	10.6
	8	12	14	109.7	81.5	11.6 (1)	93.1	16.6	15.1
3e	9	12	18	115.6	100.3	6.9 (1)	107.2	8.4	7.3
	10	12	28	103.4	83.2	7.5 (1)	90.7	12.7	12.4
	11	12	52	101.4	80.9	4.0 (1)	84.9	16.5	16.3
4e	12	10	29	88.3	81.1	»	81.1	7.2	8.2
	13	10	42	88.2	75.6	2.9	78.5	9.7	11.0

(1) Le sable contenait une quantité considérable de fragments de racines, etc.

Nous allons maintenant examiner brièvement les causes de cette perte.

Mise en liberté d'azote pendant la germination et la croissance des plantes, par putréfaction ou autrement.

MM. Duclaux (1) et Jorisson (2) ont émis l'avis que la formation de la diastase pendant la germination est déterminée par l'action des microbes. La perte d'azote par les graines en germination et le fait que des formes de fermentation, indubitablement dues aux microbes, sont aussi accompagnées d'une mise en liberté de l'azote de ses composés, semblent à première vue militer en faveur de la supposition que les microbes sont indispensables pour la germination. Mais les observations récemment publiées par M. Laurent (3) font croire qu'une germination normale a lieu sans l'intervention des microorganismes. M. Laurent a trouvé que la réduction des azotates en azotites en présence des graines en germination, réduction attribuée ordinairement aux microbes, s'effectue également par la graine elle-même quand elle est germée en l'absence des microbes.

La décomposition de la matière organique azotée et des azotates en présence de la matière organique, décomposition accompagnée d'une mise en liberté d'azote, soit à l'état libre, soit à l'état d'oxyde, est un fait bien établi, mais jusqu'ici insuffisamment compris (4).

M. Schlösing a démontré (5) que les azotates peuvent être décomposés dans le sol avec dégagement d'azote. D'après les expériences de ce savant, ceci tient à l'oxydation de la matière organique aux dépens de l'oxygène des azotates.

(1) *Comptes rendus*, t. 100, p. 67. — Voir aussi les observations de M. Pasteur, *loc. cit.*, p. 68.
(2) *Berichte*, t. 18 [2], p. 7.
(3) *Berichte*, t. 19, [2], p. 33.
(4) Voir Reiset, *Comptes rendus*, t. 42, p. 53 ; Ville, *loc. cit.*, t. 43, p. 143 ; König et Kiesow, *Landw. Jahrb.*, 1873, p. 107 ; Armsby, *Am. Journ. Sc.*, t. 8, p. 337 ; Dietzell, *Centralblatt f. Ag. Chem.*, 1882, p. 417 ; Reder, *loc. cit.*, 1884, p. 652 ; Morgen, *Landw. Us. St.*, t. 30, p. 199 et 429 ; Kellner, *loc. cit.*, t. 32, p. 57, et les auteurs cités dans ce travail.
(5) *Comptes rendus*, t. 77, p. 202 et 353.

Des observations ultérieures faites par MM. Gayon et Dupetit (1), et MM. Dehérain et Maquenne (2) confirment le fait de la réduction des azotates en présence de la matière organique à l'état de décomposition et indiquent que cette dénitrification est due à des ferments, comme l'avait fait remarquer plus tôt M. Springer (4). Il paraît que la présence de la matière organique et l'absence de l'oxygène sont nécessaires pour l'action de ces ferments dénitrifiants et qu'il se produit un dégagement non seulement de l'azote libre, mais encore de ses oxydes moins oxygénés et de l'ammoniaque.

Au début de ses célèbres études sur l'origine de l'azote dans les plantes (3), M. Boussingault déterminait la perte d'azote dans la luzerne et le froment. Des graines de luzerne germées à l'air, dans un plat de porcelaine, ne montraient pas un gain ou une perte considérable d'azote pendant tout le temps qui précédait l'apparition des feuilles. Des résultats semblables étaient obtenus avec le froment, l'expérience ayant été conduite jusqu'au point où les parties vertes prédominaient dans les graines et les tiges mesuraient 3 à 5 centimètres de longueur. Boussingault en inférait que « la luzerne et le froment en germination ne manifestaient ni gain, ni perte d'azote ».

Dans les expériences préliminaires de leurs recherches « sur les sources de l'azote dans la végétation », MM. Lawes, Gilbert et Pugh (5) effectuèrent plusieurs séries d'expériences sur la mise en liberté de l'azote de la matière organique azotée.

Dans l'une de ces séries, du froment, de l'orge et des haricots réduits en farine étaient mêlés avec de la pierre ponce et du sol calcinés, placés dans une bouteille dans laquelle on faisait passer de l'air lavé, humectés et gardés du 10 juin au 8 octobre.

Dans un cas, il n'y avait pas de perte d'azote; dans cinq autres, il s'était échappé de 3 à 13 pour 100 d'azote, apparemment à l'état d'azote libre. Dans une autre série, des graines de froment, d'orge et de haricots étaient gardées dans des conditions semblables du 16 mars au 18 août. Les graines germaient et les plantes poussaient pendant quelque temps, mais se décomposaient finalement. De 0 à 40 pour 100 d'azote étaient mis en liberté, et de 1/8 à 1/2 de l'azote mis en liberté s'échappaient à l'état d'ammoniaque. Les auteurs n'étaient pas à même de préciser la relation entre les différentes conditions des expériences et les quantités d'azote mises en liberté.

Pour étudier jusqu'à quel point va la mise en liberté de l'azote par les graines et les plantes se trouvant dans des conditions plus normales de croissance, les mêmes expérimentateurs effectuèrent une série d'expériences, dans lesquelles du froment, de l'orge et des haricots étaient placés dans des pots contenant du sol et de la pierre ponce calcinés et gardés sur une table, en lumière diffuse, couverts d'une cloche de verre de 16 pouces de diamètre. Les plantes étaient alimentées avec de l'eau distillée, mais l'acide carbonique ne leur était pas fourni en dehors de celui qui pouvait être renfermé dans l'eau. Les graines ont été plantées le 1er mai; les plantes poussaient « hautes, minces et délicates », jusqu'au 10 juin, où la croissance a cessé. L'analyse n'a pas montré de différence considérable entre les quantités d'azote dans les plantes et dans les graines. Les auteurs en ont tiré la conclusion que « les résultats de leurs expériences n'étaient pas affectées, au point de vue de l'assimilation, par la perte d'azote résultant de la décomposition de la matière organique azotée, tant que cette matière traversait les phases normales de germination et d'épuisement pour fournir des matériaux pour la croissance. »

La question de la perte d'azote pendant la germination et la croissance subséquente a été étudiée par plusieurs autres expérimentateurs. M. Hellriegel a fait germer des graines de rave (*Brassica nap. oleif.*) sous une cloche de verre, et à la fin de la période

---

(1) *Ibid.*, t. 95, p. 944.
(2) *Ibid.*, t. 95, p. 691, 634.
(3) *Amer. Chem. Journ.*, t. 4, p. 452; *Proceed. Am. Assoc.*, 1861 [2], p. 499.
(4) *Ann. Chim. Phys.* [2], t. 67, p. 5.
(5) *Phil. Trans.*, 1861 [2], p. 499.

de la germination, qu'il considérait comme terminée quand les cotylédons devenaient verts, l'analyse n'a montré aucun dégagement d'azote (1).

Dans une série étendue d'expériences, où des graines de légumineuses et de crucifères, de pois, lupin, etc., germaient en vase clos en présence de l'eau pure, et où les mélanges gazeux résultant de la germination étaient analysés, M. Schultz (2) a constaté la mise en liberté de quantités considérables d'azote. Il en conclut que, dans la première phase de la germination, — phase par laquelle il désigne la période qui précède l'éclat de l'enveloppe de la graine et l'apparition des radicules, — il se produit, à côté d'une absorption purement endosmotique de l'eau et de l'oxygène, une décomposition des composés albuminoïdes, avec formation d'acide carbonique et mise en liberté d'azote, tandis que l'hydrogène n'est mis en liberté que plus tard.

Dans la seconde phase qui comprend la période entre la formation visible de nouvelles cellules et la formation des premières feuilles, il se dégage de l'azote, de l'hydrogène et de l'acide carbonique. Les quantités d'azote mises en liberté dans certains cas ont été très considérables. M. Schulz insiste avec raison sur la différence qui existe entre les modifications normales de la germination et celles qu'implique le dépérissement ou la putréfaction (*Faülniss*), comme l'appelle Saussure qui avait étudié le même sujet, aussi bien que Rolle, Ingenhousz, Sennebier et Davy. Dans des expériences avec des graines broyées de façon à prévenir la germination, et soumises au même traitement que les graines en germination, l'azote et l'acide carbonique ont été trouvés dans les produits gazeux, mais l'hydrogène n'a été trouvé dans aucun cas : c'est-à-dire que dans le cas de graines mises en germination, celle-ci était accompagnée d'une mise en liberté d'azote, d'hydrogène et d'acide carbonique, tandis que, dans la putréfaction des graines broyées qui ne pouvaient pas germer, l'azote et l'acide carbonique seuls ont été mis en liberté. M. Schulz fait aussi remarquer la différence qui existe entre les plantes de différentes espèces au point de vue des modifications chimiques qui ont lieu pendant leur germination.

M. Day (3) a fait des expériences sur la germination de l'orge en vue de constater si l'azote atmosphérique prend une part active dans la germination. Les graines ont été gardées dans un espace clos au-dessus d'une colonne de mercure. M. Day cite l'assertion de Mülder qu'une petite quantité d'azote est absorbée ; mais les résultats de ses expériences personnelles ont prouvé que la quantité totale d'azote contenu dans le volume confiné de l'air, dans lequel l'orge avait été placée, se trouvait tantôt augmentée, tantôt diminuée dans des proportions très peu considérables. M. Day en infère que l'azote ne prend pas une part active dans la germination. Cet auteur n'a pas fait attention à la mise en liberté d'azote ; mais les résultats de ses expériences montrent que la perte d'azote n'a pas été grande.

Dans les expériences mentionnées au commencement de cet article et celles dont nous traitons ici, les graines germaient et les plantes poussaient en présence des azotates contenus dans la solution nutritive. Boussingault (4) a constaté qu'une perte d'azote avait lieu chaque fois que les graines germaient en présence des azotates, et cette perte, il la rapporte aux azotates plutôt qu'aux graines. Dix haricots, pesant 10 gr. 533, ont été abandonnés à la germination dans un sol aride additionné de 0 gr. 3 d'azotate de potasse. La germination a eu lieu en l'obscurité. Au bout de 21 jours, une moitié à peu près de l'azote (45,3 pour 100) de l'azotate a disparu, tandis que, ni les plantes, ni le sol, ne contenaient aucun composé azoté dans lequel pourrait s'être transformé l'azote perdu par l'azotate de potasse. La conclusion la plus naturelle en a été que l'azote s'est échappé à l'état gazeux. Dans une autre expérience avec du maïs, une perte encore plus considérable d'azote a été observée. Le développement des plantes a été, à l'avis de

---

(1) *Journal für practische Chemie*, t. 64, 1885, pp. 100 et 107.
(2) *Ibid.*, t. 87, 1862, p. 129.
(3) *Journ Chem. Soc.*, 1880, p. 646.
(4) *Ann. phys. chim.* [5], t. 22, 1881, p. 433.

Boussingault, trop vigoureux pour qu'on ait pu admettre la supposition que les débris des plantes ont fourni de la matière organique pour la réduction des azotates. Ce savant est arrivé à la supposition ultérieurement confirmée par des expériences opérées à son instigation, que les azotates sont réduits par la matière organique excrétée par les racines des plantes. Cette conception a été annoncée avant les observations de MM. Gayon et Dupetit et des autres auteurs mentionnés plus haut qui avancent l'hypothèse que la réduction des azotates en présence de la matière organique est due à l'action des micro-organismes.

Dans ses études sur la nitrification par les bactéries (1) M. Warington fait observer le « fait curieux que lorsqu'on ajoute du sol frais (contenant des ferments nitrifiants)... à des solutions propres à la nitrification, une destruction des azotates qui se trouvent en solution précède le commencement de la nitrification (2). Il attribue la destruction des azotates à l'action réductrice de la bactérie observée par Dehérain et Maquenne, et qui ne manifeste son activité qu'en l'absence de l'oxygène.

MM. Frankland et Jordan ont étudié l'action de la « bacille du foin », les micro-organismes qui convertissent l'herbe en foin » et qui « existent en grand nombre dans l'herbe ». En se trouvant en présence de l'oxygène libre, ils en absorbent une certaine quantité et dégagent de l'acide carbonique et de l'azote qui constituent les produits gazeux de la transformation de l'herbe en foin... L'absorption de l'oxygène n'est pas nécessaire pour cette transformation, celle-ci s'effectuant aussi dans une atmosphère d'hydrogène, avec dégagement d'acide carbonique; seulement, dans ces conditions, l'azote se dégage en quantité minime. La fermentation se produit aussi sous l'eau, mais elle change de caractère. Les produits gazeux, dont le volume se trouve augmenté dans une proportion considérable, sont composés par l'acide carbonique (84,63 pour 100), l'hydrogène (6,9 pour 100), l'azote (5,83 pour 100) et les traces d'autres gaz combustibles. Il se forme en même temps de l'acide acétique, de l'acide lactique et probablement de l'acide butyrique (3). M. Kellner et d'autres expérimentateurs ont observé de grandes pertes d'azote par des matières végétales abritées contre l'accès libre de l'air. Kellner n'attribue pas pourtant la perte d'azote à la fermentation (4).

Conclusions. — Perte d'azote.

Nous allons maintenant résumer les résultats de nos expériences et les conclusions qui en découlent.

Le tableau IV (Voir p. 649) montre les conditions des expériences et les quantités d'azote perdues par les graines et les plantes.

Dans les expériences de la première série, dans lesquelles les pois ont été germés dans du papier et ensuite gardés pendant un court temps à l'air, les racines dans l'eau, la perte d'azote s'est manifestée dans tous les cas. La perte a été la plus grande (9,8 pour 100) dans le cas où la croissance a été arrêtée au bout de 10 jours. Le fait que, dans les expériences de culture au sable, l'azote n'a pas été retrouvé en quantités notables dans l'eau avoisinant les graines prouve que celles-ci n'ont cédé que très peu d'azote à l'eau. Dans le cas où les plantes ont été abandonnées à la croissance pendant cinq jours de plus, la perte d'azote n'a été que de 1,5 pour 100. Ce résultat peut être expliqué par l'absorption de l'azote sous forme d'ammoniaque ou sous une autre forme, absorption par laquelle l'azote perdu par les plantes se trouvait en partie restitué. Il faut se rappeler que les plantes poussaient près du laboratoire de chimie, qui laissait échapper des composés ammoniacaux dans l'air et en fournissait aux plantes.

---

(1) *Journ. chem. Soc.*, 1884, Trans., p. 669.

(2) Voir l'intéressant travail de M. J. H. Munro sur la nitrification et dénitrification dans le *Moniteur scientifique*, 1886, liv. 538, p. 1161 à 1192. (NOTE DU TRADUCTEUR.)

(3) *Journ. chem. Soc.*, 1885, Trans., p. 180.

(4) *Landw. Vs. St.*, t. 32, p. 56, 71.

TABLEAU IV.

CONDITIONS DE LA GERMINATION ET DE LA CROISSANCE DES POIS.	SÉRIES.	NUMÉRO des EXPÉRIENCES.	DURÉE de la GERMINATION et de la croissance.	AZOTE PERDU EXPRIMÉ en tant pour 100 de l'azote total dans les graines au commencement de l'expérience.
			jours.	pour 100.
CULTURE A L'EAU.				
Les graines germées ont été suspendues, les racines plongées dans de l'eau pure. Expériences en plein air	1re	3	8	8.4
		1	10	9.8
		2	15	1.5
CULTURE AU SABLE.				
Les graines ont germé et poussé dans du sable. Expériences en plein air	2e	6	6	5.9
		7	10	10.6
		8	14	15.1
Les graines germées ont été plantées dans du sable... Expériences en serre	3e	9	18	7.3
		10	28	12.4
		11	52	16.3
Les graines germées ont été plantées dans du sable... Expériences dans une maison habitée	4e	12	29	8.2
		13	42	11.0

Dans les expériences de la seconde série, dans lesquelles les plantes ont germé et poussé dans du sable, et ont été gardées à l'air assez longtemps pour que la durée de l'expérience atteignît de 6 à 14 jours, la perte d'azote variait de 5,9 pour 100 (dans l'expérience de 6 jours) à 15,1 pour 100 (dans l'expérience de 14 jours). Il paraît, par conséquent que, dans cette dernière, il y a eu une plus grande perte ou une moindre absorption d'azote que dans l'expérience de culture à l'eau.

Dans les expériences de la troisième et de la quatrième série, dans lesquelles les graines ont été germées pendant 4 à 6 jours dans un appareil à germination, plantées ensuite dans le sable et placées dans une serre (3e série) ou dans un appartement habité (4e série) pendant un temps prolongé, il y avait dans tous les cas perte d'azote. Dans chaque série, la perte augmentait en raison de la durée de l'expérience.

Dans les deux expériences de chacune des deux premières séries les plantes ont poussé très peu après la période de germination proprement dite. La perte d'azote dans chacun de ces quatre cas s'élevait de 5 à 10 pour 100 de l'azotate total contenu dans la graine.

L'augmentation de la perte d'azote avec l'augmentation de la durée de l'expérience dans les trois dernières séries indique que la mise en liberté d'azote qui avait commencé dans la phase de la germination des graines a continué pendant toute la vie des plantes.

Dans deux cas, nos 8 et 12, il y avait des signes évidents de putréfaction. Il ne nous paraît pas improbable qu'il y ait eu putréfaction dans d'autres cas. La supposition semble très raisonnable lorsqu'on prend en considération le fait que les graines tombent très souvent en putréfaction pendant et après la période de la germination.

Les données puisées dans les travaux que nous avons cités plus haut montrent que la décomposition des matières azotées, organiques et inorganiques, est souvent, mais pas toujours, accompagnée d'une mise en liberté d'azote; que la décomposition est déterminée souvent, sinon toujours, par l'action des microbes, et que, dans plusieurs cas au moins, la mise en liberté de l'azote est due aux microbes. Il est par conséquent bien difficile de ne pas accepter l'hypothèse, bien que la preuve n'en soit pas absolue, que

les trois phénomènes, — action des microbes, décomposition et mise en libertéd'azote, — sont corrélatifs.

Quant à la germination, il semble que l'action des microbes n'est pas indispensable pour la marche normale du processus. Le fait que l'azote est quelquefois mis en liberté par les graines en germination et que, dans nos expériences surtout, la mise en liberté de l'azote continuait longtemps après la période de la germination, considéré en rapport avec la présence bien constatée des microbes dans plusieurs cas où une perte d'azote avait été observée, et avec leur action incontestable dans la mise en liberté d'azote, semble indiquer que la présence des microbes et la mise en liberté d'azote peuvent coïncider dans la germination, mais n'y sont pas nécessaires. Ils peuvent donc être considérés comme une forme de la putréfaction qui se manifeste d'une manière plus ou moins accentuée, suivant les conditions de chaque cas.

Les conclusions générales qui se dégagent du développement ci-dessus peuvent être brièvement résumées ainsi qu'il suit :

I. La décomposition de la matière organique azotée, vivante et morte, et des azotates, est souvent accompagnée d'un dégagement d'azote, soit à l'état libre, soit à l'état de ses composés, soit à tous les deux états à la fois. Cette mise en liberté de l'azote est parfois, sinon toujours, due aux microbes. Elle peut être considérable ou peu considérable, suivant les conditions de chaque cas.

II. La germination des graines est quelquefois, mais pas toujours, accompagnée d'une perte d'azote en quantité considérable. Les données que nous possédons nous portent à croire que c'est la germination, sans l'intervention des microbes et sans dégagement d'azote, qui est le processus normal.

III. A ce point de vue, l'action des microbes et la mise en liberté de l'azote par les graines et les plantes, doivent être considérées comme de simples manifestations de la putréfaction. Elles ne sont pas nécessaires pour la germination et la croissance, mais apparaissent comme des phénomènes accessoires à l'instar des maladies zymotiques qui attaquent les organismes supérieurs.

La portée de ces considérations pour les expériences sur l'absorption de l'azote par les plantes va être discutée dans un article qui est inséré plus loin, p. 653.

DÉTAILS ANALYTIQUES.

Azote dans les pois.

	Poids du pois. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
Pois employé dans la série I, nos 1 et 2....	1.0242	0.03699	3.61	3.59 pour 100. N dans le pois avant la germination.
	0.8789	0.03131	3.56	
	Deux déterminations faites par un autre chimiste ont donné.............		3.62	
			3.57	

	Poids du pois. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
Pois employé dans la série I, n° 3, et dans des expériences suivantes.	1.000	0.03808	3.81	Moyenne, 3.77 pour 100.
	1.000	0.03699	3.70	
	1.000	0.03790	3.79	

Matière sèche du pois et azote contenu dans celle-ci.

	Poids du pois. (grammes.)	Poids de la matière sèche. (grammes.)	Matière sèche pour 100.	
Employé dans la série I, n° 3..............	0.9301	0.8391	89.64	Moyenne, 89.68 pour 100.
	1.1523	1.0339	89.72	
	3.77 pour 100 + 89.68 pour 100 = 4.20 pour 100. N dans la matière sèche.			

Employé dans les séries II et III.............

0.8229	0.7287	88.55	Moyenne, 88.48 pour 100.
1.0756	0.9508	88.40	

3.77 pour 100 + 88.48 pour 100 = 4.26 pour 100. N dans la matière sèche.

Employé dans la série IV.

0.5364	0.4891	91.18	Moyenne, 91.14 pour 100.
0.5193	0.4731	91.10	

3.77 pour 100 + 91.14 pour 100 = 4.14 pour 100. N dans la matière sèche.

Azote dans les plantes et le sable après la croissance.

PREMIÈRE SÉRIE.

	Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
N° 1....	0.3702	0.01552	4.19	Moyenne, 4.19 pour 100.
	0.5500	0.02301	4.18	

1.8810 gr. de pois avant la germination et 3.59 pour 100 = 0.0675 gr. N
1.4540 gr. de plantes après la croissance et 4.19 pour 100 = 0.0609 —
Perte = 0.0066 gr. N. = 9.8 p. 100.

N° 2....	0.2069	0.01002	4.84	Moyenne, 4.84 pour 100.
	0.2259	0.01092	4.84	

1.1540 gr. de pois avant la germination et 3.59 p. 100 = 0.0414 gr. N.
0.8428 gr. de plantes après la croissance et 4.84 p. 100 = 0.0408 —
Perte = 0.0006 gr. N. = 1.5 p. 100.

N° 3....	0.5000	0.02039	4.08	Moyenne, 4.09 pour 100.
	0.5000	0.02049	4.10	

5.7180 gr. de pois avant la germination = 5.1279 gr. de substance sèche et 4.20 pour 100....... = 0.2156 gr. N.
4.8295 gr. de plantes après la croissance et 4.09 p. 100 = 0.1975 —
Perte = 0.0181 gr. N. = 8.4 p. 100.

N° 4....	0.5000	0.02544	5.09	Moyenne, 5.09 pour 100.
	0.5000	0.02544	5.09	

6.0780 gr. de plantes après la croissance et 5.9 p. 100 = 0.3094 gr. N dans les plantes.
7.6982 gr. de pois avant la germination = 6.9037 gr. de matière sèche et 4.20 p. 100 = 0.2902 gr. N.
0.3094 gr. — 0.2902 gr. = 0.192 gr. N gagné = 6.6 pour 100.

N° 5....	0.5000	0.02419	4.84	Moyenne, 4.80 pour 100.
	0.5000	0.02374	4.75	

2.7083 gr. de plantes après la croissance et 4.80 p. 100 = 0,1299 gr. N dans les plantes.
3.1791 gr. de pois avant la germination = 2.8510 gr. de matière sèche et 4.20 p. 100 = 0.1197 gr. N.
0.1299 gr. — 0.1197 gr. = 0.0102 gr. N gagné = 8.5 p. 100.

TROISIÈME SÉRIE.

N° 6....

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
0.5871	0.02199	3.74	Moyenne, 3.73 pour 100.
0.5398	0.02010	3.72	

2.4573 gr. de plantes après la croissance et 3.73 pour 100 = 0.0917 gr. N dans les plantes.

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
7.2961	0.01000	0.013	Moyenne, 0.012 pour 100.
6.6435	0.00070	0.011	

21.1988 gr. de sable et 0.012 pour 100 = 0.0026 gr. N dans le sable.
2.6620 gr. de pois avant la germination = 2.3553 gr. de matière sèche, et 4.26 pour 100 = 0.1003 gr. N.
0.1003 gr. — (0.0917 gr. + 0.0026 gr.) = 0.0060 gr. N perdu = 5.9 pour 100.

N° 7....

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
0.5182	0.01701	3.28	Moyenne, 3.24 pour 100.
0.4592	0.01463	3.19	

2.7523 gr. de plantes après la croissance et 3.24 pour 100 = 0.0892 gr. N dans les plantes.

Poids de sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
6.1931	0.00090	0.014	Moyenne, 0.015 pour 100.
6.7515	0.00109	0.016	

18.5573 gr. de sable et 0.015 pour 100 = 0.0028 gr. N dans le sable.
2.7301 gr. de pois avant la germination = 2.4156 gr. de matière sèche, et 4.26 pour 100 = 0.1029 gr. N.
0.1029 gr. — (0.0892 gr. + 0.0028 gr.) = 0.0109 gr. N perdu = 10.6 pour 100.

N° 8....

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
0.5087	0.01851	3.64	Moyenne, 3.62 pour 100.
0.5240	0.01881	3.59	

2.2518 gr. de plantes après la croissance et 3.62 pour 100 = 0.0815 gr. N dans les plantes.

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
6.8208	0.00418	0.061	Moyenne, 0.060 pour 100.
5.8250	0.00348	0.059	

19.3000 gr. de sable et 0.06 pour 100 = 0.0116 gr. N dans le sable
2.9103 gr. de pois avant la germination = 2.5750 gr. de matière sèche et 4.26 pour 100 = 0.1097 gr. N.
0.1097 gr. — (0.0815 gr. + 0.0116 gr.) = 0.0166 gr. N perdu = 15.1 pour 100.

TROISIÈME SÉRIE.

N° 9....

Poids des tiges. racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
0.5000	0.01620	3.24	Moyenne, 3.28 pour 100.
1.0000	0.03329	3.33	

3.0585 gr. de plantes après la croissance et 3.28 pour 100 = 0.1003 gr. N dans les plantes.

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
6.0115	0.00216	0.036	Moyenne, 0.028 pour 100.
6.0000	0.00118	0.020	

24.7210 gr. de sable et 0.028 pour 100 = 0.0069 gr. N dans le sable.
3.0663 gr. de pois avant la germination = 2.7130 gr. de matière sèche et 4.26 pour 100 = 0.1156 gr. N.
0.1156 gr. — (0.1003 gr. + 0.0069 gr.) = 0.0084 gr. N perdu = 7.3 pour 100.

N° 10...

Poids des tiges. racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
1.0000	0.0198	1.98	Moyenne, 2.00 pour 100.
0.5000	0.0101	2.02	

4.1576 gr. de plantes après la croissance et 2.00 pour 100 = 0.0831 gr. N dans les plantes.

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
8.0000	0.00147	0.010	Moyenne, 0.022 pour 100.
8.0000	0.00206	0.026	

34.1620 gr. de sable et 0.022 pour 108 = 0.0075 gr. N dans le sable.
2.7430 gr. de pois avant la germination = 2.4270 gr. de matière sèche et 4.26 pour 100 = 0.1034 gr. N.
0.1034 gr. — (0.0832 gr. + 0.0075 gr.) = 0.0127 gr. N perdu = 12.4 pour 100.

N° 11.

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
1.0000	0.01584	1.58	Moyenne, 1.55 pour 100.
1.0000	0.01525	1.52	

5.2190 gr. de plantes après la croissance et 1.55 pour 100 = 0.0809 gr. N dans les plantes.

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
8.0000	0.00099	0.012	Moyenne, 0.011 pour 100.
8.0000	0.00069	9.009	

35.9980 gr. de sable et 0.011 pour 100 = 0.004 gr. N dans le sable.

2.6914 gr. de pois avant la germination = 2.3813 gr. de matière sèche et 4.26 pour 100 = 0.1014 gr. N.

0.1014 gr. — (0.0809 gr. + 0.0040 gr.) = 0.0165 gr. N perdu = 16.3 pour 100.

N° 12.

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
1.7675	0.0196	1.11	Moyenne, 1.11 pour 100.
1.7676	0.0195	1.10	

7.3042 gr. de plantes après la croissance et 1.11 pour 100. = 0.0811 gr. N dans les plantes.

Le sable ne contenait pas d'azote.

2.3407 gr. de pois avant la germination = 2.1333 gr. de matière sèche et 4.14 pour 100 = 0.883 gr. N.

0.0883 gr. — 0.0811 gr. = 0.0072 gr. N perdu = 8.2 pour 100.

N° 13.

Poids des tiges, racines, etc. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
1.4095	0.0199	0.006	Moyenne, 1.37 pour 100.
1.4095	0.0186	0.004	

5.5147 gr. de plantes après la croissance et 1.37 pour 100 = 0.0756 gr. N dans les plantes,

Poids du sable. (grammes.)	N trouvé. (grammes.)	N pour 100.	
11.9095	0.0007	1.41	Moyenne, 0.005 pour 100.
11.9095	0.0005	1.32	

50.8123 gr. de sable et 0.005 pour 100 = 0.0029 gr. N. dans le sable.

2.3378 gr. de pois avant la germination = 2.1306 gr. de matière sèche et 4.14 pour 100 = 0.0882 gr. N.

0.0882 gr. — (0.0756 gr. + 0.0029 gr.) = 0.0097 gr. N perdu = 11.0 pour 100.

SUR LA MISE EN LIBERTÉ DE L'AZOTE PAR SES COMPOSÉS & L'ABSORPTION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE PAR LES PLANTES

Par M. W.-O. ATWATER.[1]

(*American Chemical Journal*, vol. 8, n° 6, décembre 1886.)

Les expériences sur l'assimilation de l'azote atmosphérique par les plantes sont ordinairement conduites en comparant les quantités d'azote contenues dans la graine et les matériaux fertilisants avec celles trouvées à la fin de l'expérience dans les plantes et dans le sol ou la solution nutritive. S'il se trouve que les plantes et le sol contiennent plus d'azote qu'il ne leur en a été fourni, il faut en conclure que l'excès doit provenir de l'air ambiant.

Les expériences de cette sorte sont pourtant sujettes à des erreurs émanant de la mise en liberté de l'azote par ses composés contenus dans la graine, la plante ou les matériaux nutritifs. Cette perte de l'azote se traduit nécessairement par une réduction de la quantité totale d'azote trouvée à la fin de l'expérience. Il en résulte que tandis qu'un gain d'azote observé dans une expérience constitue une preuve positive en faveur de

l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes, — soit directement, à l'aide de leur feuillage, soit indirectement, par l'intermédiaire du milieu dans lequel les racines se développent, — le contraire n'est qu'une preuve négative de la non-existence de l'absorption.

Dans une publication antérieure (1) dont le présent article et le précédent (2) sont complémentaires, j'avais rapporté les résultats de mes expériences avec des pois cultivés dans du sable, et auxquels j'avais fourni sous forme nutritive des quantités déterminées d'azote et d'autres éléments essentiels pour la nutrition des plantes. Afin de déterminer l'effet que produisent les conditions anormales, les solutions étaient employées dans quelques cas à un état de concentration bien supérieur à celui qui, d'après l'expérience acquise, était le plus favorable à l'assimilation.

Dans quelques autres cas, les matériaux nutritifs étaient employés en quantités insuffisantes par rapport à l'exigence présumée des plantes, tandis que dans d'autres cas, ils leur étaient fournis en abondance. La quantité d'azote dans les solutions était également variée, la quantité d'éléments nutritifs minéraux restant toujours la même.

Des expériences avec des solutions concentrées, l'une a abouti à une petite perte d'azote ; les autres en ont donné un gain plus ou moins grand. Dans les expériences avec des solutions modérément diluées, les plantes mal nourries recevaient de l'air ambiant un tiers, et les plantes passablement nourries, une moitié de leur azote.

Il a été établi que la seule source appréciable d'erreur dans ces expériences semblait résider dans la perte probable de l'azote par la décomposition des composés azotés, soit dans les graines et les plantes, soit dans les solutions nutritives, soit dans les unes et les autres à la fois.

C'est en vue d'élucider la question de cette perte de l'azote qu'avaient été entreprises les expériences décrites dans l'article précédent. Quant au présent article, son objet est d'indiquer les modifications que les conclusions acquises doivent apporter à l'interprétation des résultats de mes expériences, et de celles des autres, sur l'absorption de l'azote atmosphérique.

Influence des conditions variantes sur l'absorption apparente de l'azote.

Afin de faciliter la discussion des résultats des expériences qui suivent, je crois utile d'arranger les données développées dans le premier article, de façon à faire voir les quantités d'azote fournies et trouvées, et le gain ou la perte d'azote dans différentes conditions.

Les plantes furent cultivées dans du sable, alimentées avec des solutions des sels appropriés, y compris les azotates, et gardées en plein air, mais protégées contre la pluie et la rosée. Les expériences furent effectuées en deux séries pendant deux années successives, une série par an. La deuxième série comprenait douze expériences dont les numéros 5 à 12 cités dans le tableau I (p. 655) suffisent pour montrer les résultats principaux obtenus dans les deux séries. Les solutions « concentrées » contenaient de 2, 5 à 6, et les solutions « diluées » de 0, 8 à 1, 6 de sels anhydres pour 1,000. La concentration de 1 pour 1,000 se montra favorable, et celle de 2 pour 1,000 se montra défavorable à l'assimilation normale. Les plantes bien nourries reçurent une quantité de substances minérales estimée suffisante pour leur nourriture ; les plantes « mal nourries » reçurent la moitié de cette quantité. La « grande ration d'azote » fut une quantité d'azote en proportion avec les substances minérales ; la « petite ration d'azote » fut à moitié grande comme la précédente. Le gain ou la perte d'azote est calculé par addition de la quantité d'azote laissée dans la solution nutritive à la fin de l'expérience à la quantité d'azote trouvée dans les plantes et par soustraction des quantités d'azote dans la graine, et dans la solution nutritive au début de l'expérience, à la somme obtenue.

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, t. 27, livr. 523, p. 691 à 708 (juillet 1885).
(2) P. 641.

Les chiffres de la rubrique « gain ou perte apparents » représentent par conséquent les quantités d'azote absorbées de l'air, moins les quantités d'azote mises en liberté par la solution, la graine ou les plantes pendant la croissance. La solution nutritive et la graine réunies contenaient de 94 à 212 milligrammes, et les plantes contenaient de 116 à 278 milligrammes d'azote dans chaque expérience.

TABLEAU I.

Statistique des expériences sur l'assimilation de l'azote atmosphérique par les plantes.

CONDITIONS DES EXPÉRIENCES.			NUMÉRO de l'expérience.	AZOTE FOURNI. Dans les graines.	Dans les solutions nutritives.	TOTAL.	AZOTE TROUVÉ A LA FIN DE L'EXPÉRIENCE. Dans les plantes.	Dans la solution résiduelle.	TOTAL.	GAIN + apparent ou perte — d'azote.
				milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
Grande ration d'azote.	Solution concentrée.	Plantes mal nourries..	8	70.3	136.9	207.2	197.5	12.7	210.2	+ 3.0
		Bien nourries.....	6	34.8	136.9	171.7	149.6	1.2	150.8	— 20.9
	Solution diluée.	Plantes mal nourries..	12	68.8	136.9	205.7	260.2	45.7	305.9	+100.2
		Bien nourries.....	10	34.6	136.9	171.5	277.8	35.7	313.5	+142.0
Petite ration d'azote.	Solution concentrée.	Plantes mal nourries..	7	71.5	59.4	130.9	158.1	0.0	158.1	+ 27.2
		Bien nourries.....	5	34.2	59.4	93.6	156.1	0.0	156.1	+ 62.5
	Solution diluée.	Plantes mal nourries..	11	72.5	59.4	131.9	210.9	2.7	213.6	+ 81.7
		Bien nourries.....	9	35.3	59.4	94.7	186.5	1.4	187.9	+ 93.2

TABLEAU II.

Comparaison entre le gain et la perte apparents de l'azote et la quantité d'azote laissée dans la solution nutritive à la fin de l'expérience. — Expériences avec solutions concentrées et diluées.

CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE.		NUMÉRO de l'expérience.	AZOTE RESTANT DANS LA SOLUTION estimé en tant p. 100 de l'azote total contenu dans la solution.	GAIN + OU PERTE — apparents d'azote estimés en tant p. 100 de l'azote total contenu dans les plantes.
			Pour 100.	Pour 100.
GRANDE RATION D'AZOTE.				
Solution concentrée.	Plantes mal nourries........	8	9.3	+ 1.5
	Plantes bien nourries........	6	0.9	— 14.0
Solution diluée....	Plantes mal nourries........	12	33.4	+ 38.1
	Plantes bien nourries........	10	26.1	+ 51.1
PETITE RATION D'AZOTE.				
Solution concentrée.	Plantes mal nourries........	7	0.0	+ 17.2
	Plantes bien nourries........	5	0.0	+ 40.0
Solution étendue...	Plantes mal nourries........	11	4.5	+ 38.7
	Plantes bien nourries	9	2.4	+ 50.0

Ces nombres confirment le fait mentionné plus haut que, dans tous les cas où la solution nutritive était diluée dans la proportion favorable à la croissance normale, les plantes contenaient un grand excès d'azote sur celui fourni par la solution nutritive et la graine, — excès qui doit avoir été fourni par l'air, — tandis que dans les cas où les solutions étaient plus concentrées, il y avait toujours un moindre gain d'azote, et dans un cas il y avait même une perte d'azote. Dans le dernier cas, une certaine quantité d'azote s'était évidemment échappée. Il était tout naturel d'en inférer qu'une semblable mise en liberté de l'azote pouvait avoir eu lieu dans les autres expériences avec des solutions concentrées. Ceci contribue à expliquer l'exiguïté du gain observé dans ce cas, bien que l'assimilation, diminuée dans ces conditions anormales, puisse aussi être invoquée comme cause de ce phénomène.

Un curieux résultat de ces expériences devient patent, lorsqu'on compare les quantités d'azote restant dans la solution nutritive à la fin des expériences entre elles et avec les quantités d'azote apparemment absorbées de l'air dans différentes conditions, comme on le voit dans les tableaux I et II.

Les conditions les plus favorables à la croissance étaient réalisées dans les expériences n[os] 10 et 12 avec la grande ration d'azote en solutions diluées. Dans chacune de ces expériences, les plantes contenaient des quantités d'azote qui suffisaient pour démontrer que de grandes portions en devaient avoir été absorbées de l'air, et encore des quantités considérables d'azote restaient dans les solutions nutritives. Les conditions le plus anormales étaient celles de la plus grande concentration, savoir, les expériences n[os] 6 et 8 avec la grande ration d'azote en solutions concentrées. Dans ces expériences, les plantes contenaient une quantité d'azote assez petite pour montrer un petit gain dans un cas, et une perte positive dans l'autre. Dans chacun de ces cas, les solutions résiduelles contenaient à la fin des expériences une très petite quantité d'azote ou n'en contenaient point. En d'autres termes, dans les cas où les plantes contenaient une plus grande quantité d'azote, — notamment dans les cas de solutions modérément diluées, — elles en laissaient une plus grande quantité dans les solutions résidentielles; mais quand les conditions étaient anormales, — dans les cas de solutions concentrées, — les plantes contenaient moins d'azote et en laissaient moins dans les solutions résiduelles.

TABLEAU III.

Statistique comparative de l'azote dans les expériences avec des solutions concentrées et diluées.

	EXPÉRIENCE N° 6 SOLUTION CONCENTRÉE.	EXPÉRIENCE N° 10 SOLUTION DILUÉE.
	milligr.	milligr.
Azote fourni par la solution nutritive	136.9	136.9
Azote fourni par la graine	34.8	34.6
Azote total fourni	171.7	171.5
Azote laissé dans la solution nutritive	1.2	35.7
Azote total extrait par les plantes et autrement	170.5	135.8
Azote contenu dans les plantes	149.6	277.8
PERTE — ou GAIN + d'azote	— 20.9	+ 142.0

Les expériences que je viens de mentionner étaient effectuées avec la grande ration d'azote. Avec des quantités moins grandes d'azote, les différences, bien que se produisant dans le même sens, étaient moins marquées, comme on peut le voir d'après le

tableau II. Les plantes semblent avoir consommé la petite ration d'azote plus rapidement, ou, en tout cas, plus complètement que la grande ration.

La matière devient encore plus claire, si nous examinons la statistique de l'azote dans les cas où les différences sont le plus accentuées, comme le fait voir le tableau III, p. 656.

Relativement aux conditions normales ou anormales de la croissance, ces données peuvent être disposées ainsi qu'il suit :

	CONDITIONS ANORMALES de croissance.	CONDITIONS NORMALES de croissance.
	milligr.	milligr.
Azote mis à la disposition des plantes	172	172
Azote contenu dans les plantes au temps de leur maturité	150	278
Azote non utilisé par les plantes	1	36

Cultivées dans des conditions favorables, les plantes contenaient au temps de la maturité un excès de [278 — 172 =] 106 milligrammes d'azote sur la quantité totale d'azote fournie, et en laissaient encore 36 milligrammes dans la solution nutritive. Cultivées dans des conditions défavorables, les plantes contenaient [172 — 150 =] 22 milligrammes d'azote de moins que la quantité fournie et ne laissaient que 1 milligramme d'azote dans la solution.

En comparant ces expériences avec les expériences n^os^ 8 et 12, dans lesquelles les conditions de la croissance différaient entre elles d'une façon semblable, bien que l'écart entre elles fût moins grand que dans les n^os^ 6 et 10, nous trouvons une différence analogue, mais moins marquée, de résultats.

Il en est de même des expériences n^os^ 7 et 11, et n^os^ 5 et 9, où les petites quantités d'azote fournies aux plantes rendant les différences de conditions peu accentuées, les différences de résultats sont aussi peu marquées, mais les proportions en restent exactement les mêmes.

En d'autres termes, les plantes dans les solutions diluées contenaient plus d'azote (provenant évidemment en majeure partie de l'air), en même temps qu'elles en tiraient moins des solutions, tandis que les plantes dans les solutions concentrées absorbaient moins d'azote de l'air, en contenaient moins à la période de maturité, mais semblaient en avoir tiré plus des solutions nutritives.

Que toutes ces circonstances fussent entièrement fortuites, il serait peu raisonnable de l'admettre. En cherchant à leur donner une interprétation, on peut supposer que, dans les expériences avec les solutions concentrées, un agent quelconque intervient qui met en liberté l'azote, et que les plantes cultivées dans des conditions anormales résistent moins à cet agent, — que ce soit l'électricité, les microbes ou autre chose, — que les plantes cultivées dans des conditions normales. Cette supposition s'accorde bien avec le fait que les organismes supérieurs sont d'autant plus réfractaires aux maladies, y compris celles attribuées ordinairement à l'action des microbes, qu'ils sont mieux nourris et se portent mieux en général.

Mais si l'azote s'échappait dans les expériences avec les solutions concentrées, ne pourrait-il pas aussi, jusqu'à un certain point, s'être échappé dans les autres expériences ? S'il en est ainsi, tous les résultats obtenus n'indiquent pas exactement les quantités d'azote effectivement absorbées, et les plantes doivent avoir reçu un surplus d'azote équivalent à la quantité d'azote mise en liberté, surplus d'azote qui ne se manifeste pas dans les quantités d'azote obtenues dans les expériences.

Les données et les considérations développées dans l'article précédent laissent prévoir deux voies par lesquelles l'azote pourrait s'être perdu. Ce sont la décomposition des composés azotés des graines et des plantes et la décomposition des azotates dans les solutions nutritives.

Dans la seconde, la troisième et la quatrième séries d'expériences sur la perte d'azote décrites dans l'article précédent, M. Rockwood et moi, nous avions tâché de rendre les conditions aussi semblables que possible à celles des expériences sur l'assimilation mentionnées plus haut, excepté qu'aucune nourriture n'avait été fournie aux plantes. La perte d'azote dans les expériences où la période de la croissance était la plus longue, de 14 à 52 jours, était de 10 à 15 pour 100 de l'azote contenu dans la graine (1).

Dans les expériences de Boussingault (2) mentionnées dans l'article précédent, des graines de haricots et de maïs étaient germées en présence des azotates dans des conditions analogues avec celles de mes expériences sur l'assimilation. Une quantité d'azote correspondante à 45.3 pour 100 d'azotate était mise en liberté pendant la période de 21 jours. Avec le maïs, la perte de l'azote était encore plus grande. Etant donné qu'il y avait des preuves positives de la perte d'azote dans quelques-unes de mes expériences; qu'une perte semblable d'azote avait aussi lieu dans bien d'autres expériences dont les conditions étaient plus ou moins analogues avec celles des miennes, et que le fait de la putréfaction explique suffisamment la mise en liberté de l'azote, on ne saurait douter qu'il y eût perte d'azote dans toutes mes expériences. Mais en admettant cette perte, pourrait-elle avoir été assez grande pour affecter essentiellement la quantité d'azote trouvée à la fin des expériences, et par là, les résultats de celles-ci ?

Ni les résultats de Boussingault, ni les nôtres cités plus haut, ne donnent aucune mesure de la perte d'azote qui peut avoir été occasionnée dans les expériences sur l'assimilation de l'azote par putréfaction ou décomposition et défaut d'autres données, nous pouvons rechercher quel eût été l'effet de cette perte, si elle avait été ici effectivement telle que la montrèrent les expériences de Boussingault et celles effectuées par M. Bockwood et moi.

En estimant à 15 pour 100 de l'azote contenu dans la graine, le taux de la perte dans nos expériences, et à 45 pour 100 de l'azote des nitrates, le taux de la perte dans les expériences de Boussingault, et en admettant le même taux pour les expériences en discussion, l'influence de la perte sur les résultats généraux des expériences serait celle représentée dans les trois dernières colonnes du tableau IV.

TABLEAU IV.

Absorption de l'azote atmosphérique par les plantes effectivement observée et celle calculée en tenant compte de la perte présumée résultant de la décomposition de la graine, des azotates ou de la solution nutritive.

CONDITIONS DES EXPÉRIENCES.			NUMÉRO de l'expérience.	GAIN + OU PERTE — D'AZOTE EN TANT POUR 100 DE L'AZOTE TOTAL DANS LES PLANTES. Actuellement observé dans les expériences.	Calculé en estimant la perte à 15 p. 100 de l'azote de la graine.	Calculé en estimant la perte à 45 p. 100 de l'azote des azotates contenus dans la solution nutritive.
				Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Solutions concentrées.	Plantes mal nourries.	Petite ration d'azote.	7	+ 17.2	+ 23.9	+ 34.1
		Grande ration d'azote.	8	+ 1.5	+ 6.9	+ 32.7
	Plantes bien nourries.	Petite ration d'azote.	5	+ 40.0	+ 43.3	+ 57.1
		Grande ration d'azote.	6	— 14.0	— 10.5	+ 27.2
Solutions diluées.	Plantes mal nourries.	Petite ration d'azote.	11	+ 38.7	+ 43.9	+ 51.4
		Grande ration d'azote.	12	+ 38.1	+ 42.1	+ 61.8
	Plantes bien nourries.	Petite ration d'azote.	9	+ 50.0	+ 52.8	+ 64.3
		Grande ration d'azote.	10	+ 51.1	+ 52.9	+ 73.4

(1) Voir le tableau III de l'article précédent, *Moniteur scientifique.*

(2) *Ann. chim. phys.* [5], 22, 1881, p. 433.

Il serait absurde d'admettre que les nombres donnés dans les deux dernières colonnes du tableau ci-dessus représentent exactement l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes. Mais en admettant ici une perte de l'azote par décomposition ou putréfaction, — perte de l'azote qui s'approcherait tant soit peu de celle observée par Boussingault dans des expériences analogues, — son influence sur les résultats obtenus serait très considérable. C'est ainsi qu'en supposant, par exemple, que la perte de l'azote était confinée aux azotates des solutions concentrées et qu'elle était égale à celle observée par Boussingault, nous aurions, dans les expériences n^{os} 5, 6, 7 et 8, au lieu d'un petit gain ou d'une perte de l'azote, un gain s'élevant de 27 à 57 pour 100, tandis que le gain effectivement observé dans les solutions diluées était de 38 à 51 pour 100.

Influence de la mise en liberté de l'azote sur les résultats des autres expériences. Gain de l'azote de l'air.

M. Rockwood et moi nous avons signalé le manque d'uniformité dans les résultats des expériences sur la perte de l'azote par les graines et les plantes pendant la germination et la croissance. Dans les expériences de Schulz, dans quelques-unes des expériences de Lawes, Gilbert et Pugh, dans quelques-unes des nôtres, les quantités d'azote mises en liberté étaient très grandes, mais extrêmement variables, et bien que, dans d'autres cas, la perte ait été petite ou nulle, les faits acquis confirment amplement l'assertion suivante de MM. Lawes, Gilbert et Pugh :

« En réunissant les résultats de toutes les expériences (effectuées par les auteurs) sur la décomposition de la matière organique azotée, on commence à se faire une idée des difficultés qui s'opposent à la réalisation des expériences sur l'assimilation de l'azote par les plantes. »

Il est absolument impossible de faire aucune de ces expériences sans exposer la matière organique azotée à des conditions plus ou moins analogues avec celles qui donnaient lieu à une perte de l'azote (dans les expériences décrites par les auteurs). Car s'il se peut que pendant la germination la perte d'azote ne se produise pas, certaines portions de la substance végétale se trouvent pendant toute la période de la croissance de la plante dans des conditions favorables à la décomposition des composés azotés qu'elle renferme, et à la mise en liberté de l'azote (1).

Ces considérations suffisent pour expliquer les causes qui rendent tellement variables les résultats de différentes expériences sur l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes.

La remarquable concordance des résultats des expériences doubles et des quantités d'azote fournies et trouvées dans les expériences de Boussingault avec des plantes cultivées sous une cloche de verre dans l'air confiné ou dans un courant d'air lavé (2) pourrait mener à la conclusion que les résultats des expériences dans lesquelles les composés azotés de l'air sont exclus en vue de mieux apprécier l'assimilation de l'azote libre ne sont pas affectés par la mise en liberté de l'azote. MM. Lawes, Gilbert et Pugh sont aussi persuadés qu'il n'y avait pas de perte de l'azote dans leurs expériences avec des plantes cultivées sous une cloche dans l'air lavé. Il est possible que, dans ces conditions, les plantes sont moins susceptibles de perdre leur azote qu'ailleurs. Mais, tous les faits observés réunis semblent indiquer que les conditions anormales de la croissance, — nourriture insuffisante ou peu convenable, — entraînent surtout la perte de l'azote, de même que la mauvaise nutrition des organismes supérieurs les rend moins capables de résister aux maladies.

Les expériences initiales de Boussingault (1837 à 1838) décrites dans l'article précédent étaient préliminaires à d'autres dans lesquelles les plantes étaient cultivées pendant deux ou trois mois, ou plus, et puis analysées. Les expériences ultérieures

(1) *Phil. Trans.*, 1862, 2, 512.
(2) *Ann. chim. phys.* [3], 43, 149 à 190.

étaient effectuées dans l'air d'une serre fermée. Les plantes, excepté celles désignées dans le tableau ci-après, étaient cultivées dans du sol calciné et arrosées avec de l'eau distillée. La croissance des plantes cultivées sans autre nourriture que celle fournie par la graine, le sol calciné et l'air, était entravée, mais nombre de plantes atteignirent néanmoins une taille considérable et firent pousser des bourgeons et des fleurs. Les données et les résultats principaux des expériences sont réunis dans le tableau V.

TABLEAU V.

Expériences de Boussingault. — Plantes cultivées dans l'air d'une serre fermée.

ESPÈCES DE PLANTES ET DURÉE DES EXPÉRIENCES.	QUANTITÉS D'AZOTE. Dans la graine (ou les plantes) au commencement de l'expérience.	Dans les plantes à la fin de l'expérience.	Gain + ou perte —	AZOTE dans les plantes en tant pour 100 de l'azote dans les graines.
	milligr.	milligr.	milligr.	
Froment, 1837, 2 mois	43	40	— 3	93
Froment, 1837, 3 mois	57	60	+ 3	105
Avoine, 1838 (1)	59	53	— 6	90
Luzerne, 1837, 2 mois	110	120	+ 10	109
Luzerne, 1837, 3 mois	114	156	+ 42	137
Luzerne, 1838 (2)	33	56	+ 23	170
Pois, 1838, 3 mois 1/3	46	101	+ 53	220
TOTAL : 9 expériences	462	586	+ 122	132

(1) Les plantes avaient été cultivées en plein champ et récoltées le 10 juin. Trois en furent analysées et quatre furent placées avec leurs racines dans l'eau distillée où elles continuèrent à pousser et fleurirent. Vers le 10 août, elles parurent mûres et furent desséchées et analysées.

(2) Les plantes avaient été cultivées dans du sol ordinaire et récoltées le 28 mai. Trois en furent analysées et trois autres furent plantées dans du sable épuré, où elles étaient arrosées avec de l'eau distillée et poussèrent jusqu'au 1er août, où elles furent desséchées et analysées.

Dans le cas de céréales (froment et avoine) les quantités d'azote fourni par la graine et trouvé dans la plante étaient à peu près les mêmes, bien qu'en moyenne, il y eût ici une légère perte de l'azote.

La luzerne contenait à la fin de l'expérience de 109 à 170 et les pois 220 parties d'azote pour 100 parties renfermées primitivement dans la graine.

Les conditions de ces expériences étaient presque semblables à celles des expériences sur la germination et la croissance des pois, expériences effectuées par M. Rockwood et moi et mentionnées plus haut. Dans les deux cas, les plantes étaient cultivées en plein air, avec cette différence que, dans les expériences de Boussingault, elles étaient toutes dans une serre fermée, tandis que, dans les nôtres, les plantes l'étaient en partie en terre, en partie dans un appartement habité et en plein air, mais protégées contre la pluie et la rosée. Dans les deux cas, les plantes ne recevaient d'autre nourriture azotée que celle fournie par la graine. Les plantes de Boussingault obtenaient probablement quelque nourriture minérale du sol calciné, tandis que les nôtres ne pouvaient rien tirer du sable de mer lavé et calciné. Ceci, peut-être, explique le fait que les premières paraissent avoir été plus fortes que les dernières. Quelques-unes des plantes de Boussingault avaient des graines bien développées. La luzerne et les pois de ses expériences absorbaient invariablement des quantités d'azote atmosphérique, tandis que nos poids en perdaient toujours. Il faut remarquer que Boussingault arrêtait dans la même série d'expériences la croissance pendant ou vers la fin de la période de la germination, il ne trouvait pas de perte considérable de l'azote, tandis que nos pois

montraient à la période de développement à peu près correspondante une perte notable de l'azote. Le gain de l'azote observé par Boussingault s'accorde bien avec le fait que, dans mes expériences sur l'assimilation de l'azote par les pois, les plantes recevant la nourriture sous forme de solution nutritive et cultivées en plein air absorbaient des quantités aussi considérables d'azote atmosphérique.

Dans les années 1851 à 1854, Boussingault effectua plusieurs séries d'expériences (1) avec des haricots, des lupins, de l'avoine, du froment et du cresson, qui étaient cultivés dans du sol calciné ou dans la pierre ponce, nourris avec de la cendre de plantes ou d'engrais et arrosés avec de l'eau pure. Les plantes étaient enfermées dans une boîte vitrée gardée en plein air. La boîte était soulevée de façon à laisser circuler l'air extérieur, mais protégeait les plantes contre la pluie et la rosée. Aucune nourriture azotée n'était fournie aux plantes en dehors de l'azote de la graine et de l'air ambiant. Bien que l'air extérieur pût circuler dans la boîte vitrée renfermant les plantes, l'accès en était plus limité que dans le cas où les plantes poussaient en plein air. Les plantes étaient rabougries, mais avaient des fleurs, et, dans quelques cas, des graines mûres. Le tableau IV montre les principaux résultats de ces expériences.

TABLEAU VI.

Expériences de Boussingault. — Plantes cultivées dans une boîte vitrée, avec accès limité de l'air.

ESPÈCES DE PLANTES. DATES, DURÉE ET NOMBRE DES EXPÉRIENCES.	QUANTITÉS D'AZOTE. Dans la graine au commencement de l'expérience.	Dans les plantes et le sol à la fin de l'expérience.	Gain + ou perte —	AZOTE dans les plantes en tant pour 100 de l'azote dans la graine.
	milligr.	milligr.	milligr.	
Haricot nain; 1851, 1853 et 1854; 2 mois 1/2 à 3 mois 1/2; 3 expériences	29.3 à 34.9	27.0 à 38.0	—2.3 à +3.2	92 à 110
Haricot; 1851; 3 mois; 1 expérience..	21.3	23.8	+ 2.5	112
Lupin blanc; 1853; 3 mois; 1 expérience	21.4	25.6	+ 4.2	120
Lupin; 1854; 2 mois 3/4 et 2 mois; 2 expériences	19.9 et 36.7	22.9 et 38.7	+3.0 et +2.0	115 et 105
Avoine; 1852; 3 mois 1/2; 1 expérience	3.1	4.1	+ 1.0	132
Froment; 1853; 3 mois 1/2; 1 expérience	6.4	7.5	+ 1.1	117
Cresson; 1854; 2 mois; 1 expérience (*)	25.9	27.2	+ 1.3	105
TOTAL dans 10 expériences.....	230.7	249.9	+ 19.2	112

(*) 210 graines étaient semées, dont 145 poussaient et 65 « servaient d'engrais ». Ces dernières devraient, sans aucun doute, avoir mis en liberté de l'azote par décomposition. Si tel était le cas, le gain effectif de l'azote atmosphérique doit avoir été plus grand que ne le montrent les nombres du tableau.

Boussingault émet l'avis que l'eau distillée qui était employée pour arroser les plantes de la première série d'expériences, et qui était directement distillée de l'eau de rivière (2), contenait des traces d'ammoniaque qui pourraient avoir contribué au plus

(1) *Ann. chim. phys.* [3], 43, 1885.

(2) Au temps des premières expériences de Boussingault, la présence des petites quantités d'ammoniaque dans l'air et dans l'eau n'était pas aussi connue qu'elle le devint plus tard par les recherches de ce savant et des autres.

grand gain d'azote observé dans ces expériences. Mais il est difficile de voir comment cette explication s'accommode avec le fait, tandis que, dans la première série, les légumineuses absorbaient des quantités relativement considérables d'azote atmosphérique, et les céréales n'en absorbaient point; dans la seconde série, c'étaient les céréales qui montraient un gain considérable de l'azote et les légumineuses montraient un gain moins grand, et, dans un cas, une perte de l'azote.

L'écart entre les résultats des expériences analogues des deux séries ci-dessus mentionnées était très grand. Dans une recherche aussi remarquablement exécutée et aussi classique que l'est le travail de M. Boussingault, cette différence ne saurait être attribuée à des erreurs d'analyse, surtout lorsqu'on examine les détails de ce travail.

Là où les quantités en opération sont aussi petites que dans les expériences avec le froment et l'avoine (en 1852 et 1853), une erreur d'analyse serait admissible; mais pour les autres cas, il faut chercher une autre explication. Je crois que le plus simple serait d'admettre que, dans différentes expériences, l'azote était mis en liberté en quantités variables.

A résumer brièvement, les expériences de Boussingault sur des plantes cultivées, avec accès d'air et nourriture limités, de façon à rendre la croissance anormale, donnèrent les deux résultats marquants qui suivent :

1. Les plantes absorbaient des quantités considérables d'azote de l'air.
2. L'absorption de l'azote estimée par soustraction de la quantité d'azote fournie à la quantité d'azote trouvée à la fin de l'expérience était très irrégulière.

La plus simple interprétation de ces résultats consiste à admettre l'hypothèse de la décomposition des composés azotés et de la mise en liberté de l'azote en quantités variables.

Parmi les expériences les plus notoires sur l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes se trouvent celles de M. Mayer (1), qui, après avoir étudié l'absorption de l'ammoniaque atmosphérique par le feuillage, arrive à la conclusion que, bien que cette absorption soit théoriquement possible, elle est trop petite pour pouvoir avoir une importance pratique.

Sans contester la grande valeur de cette recherche, je crois pourtant que la conclusion de M. Mayer doit être révoquée en doute. En examinant les détails de ses expériences, on voit que les conditions de la croissance étaient exactement pareilles à celles que nous avons reconnues plus haut comme étant susceptibles de favoriser la mise en liberté de l'azote. Les plantes étaient pour la plupart inégalement nourries, — condition qui entrait dans le plan des expériences, — et étaient en général rabougries et maladives. Dans les cas où le développement des plantes était plus vigoureux, les solutions nutritives étaient, comme le constatent les données des expériences, aussi concentrées que les solutions nutritives de mes expériences dans lesquelles la mise en liberté de l'azote semble être si bien démontrée. La conclusion de M. Mayer se trouve, par conséquent, infirmée par le fait de la croissance anormale des plantes et de la mise en liberté de l'azote.

M. Dietzel affirme, en se basant sur des expériences avec des pois et de la luzerne, que ces plantes n'assimilent pas par leur feuillage les composés azotés de l'air; mais aussi, dans ce cas, les conditions des expériences ne sont pas de nature à exclure toute possibilité de la mise en liberté de l'azote (2).

M. Weiske (3) relate une série d'expériences de culture des lupins dans l'eau, expériences dans lesquelles un petit gain d'azote avait été constaté. Les plantes étaient rabougries et pour la plupart maladives, et même les plus vigoureuses d'entre elles étaient bien inférieures, dans leur développement, à celles cultivées dans des conditions normales. Dans un cas, les plantes étaient cultivées, non dans l'eau comme les autres,

---

(1) *Landw. Us. St.*, 17, 329.
(2) *Landw. Us. St.*, 31, 1884, 166.
(3) *Landw. Us. St.*, 30, 1884, 437.

mais dans des fragments de papier à filtrer contenus dans un plat ouvert et humectés avec la solution nutritive, l'objet de ce mode de culture ayant été de favoriser l'absorption des composés azotés de l'air et la formation éventuelle de l'azotite d'ammoniaque par évaporation. Dans un autre cas, le cylindre qui contenait la solution nutritive était bien couvert afin de prévenir l'absorption des composés azotés et l'évaporation.

Le poids des plantes et l'absorption de l'azote étaient très petits quand l'air était ainsi exclu, et un peu plus grands quand l'accès de l'air et l'évaporation n'étaient pas entravés. Dans ce dernier cas, le seul où la croissance des plantes fût la plus vigoureuse, la graine contenait 11 milligrammes d'azote (la solution nutritive n'en contenait point) et les plantes 18 milligrammes, ce qui faisait un gain de 7 milligrammes d'azote. M. Weiske en infère que l'azote était absorbé de l'air, soit directement à l'état d'ammoniaque, soit à l'état d'azotite d'ammoniaque formé par évaporation, et qu'il parvenait aux plantes plutôt par les racines que par le feuillage. Étant donné le caractère anormal des plantes et la petite différence entre l'azote contenu dans la graine et celui contenu dans les plantes, les expériences de M. Weiske ne me semblent pas décisives quant à la voie par laquelle l'azote atmosphérique parvenait aux plantes.

M. Joulie (1) publiait récemment quelques notes sur des expériences dans lesquelles une grande absorption de l'azote atmosphérique était observée. Les plantes étaient cultivées dans du sol contenu dans des pots de verre et gardées en plein air, mais protégées contre la pluie et la rosée. Les expériences étaient conduites pendant deux années successives.

Dans une série d'expériences, du blé noir était cultivé pendant la première année, et du ray-grass et de la luzerne hybride pendant la seconde année. Dans l'autre série, aucune plante n'était cultivée pendant la première année, et du blé noir était cultivé pendant la seconde.

Dans quelques cas, des matières fertilisantes étaient employées; dans d'autres cas, elles ne l'étaient pas. Les quantités d'azote fournies et les quantités d'azote trouvées à la fin de l'expérience dans les plantes et le sol étaient comparées entre elles. Sur vingt-deux cas, deux montraient une perte d'azote et les autres un gain plus ou moins grand. Dans un cas, le gain d'azote s'élevait à 865 milligrammes, ou à 577 milligrammes d'azote par kilogramme de sol.

Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus par moi. M. Joulie attribue le gain à la fixation de l'azote libre, peut-être, par le sol et avec l'intervention des micro-organismes, de la façon indiquée par M. Berthelot.

Autres considérations touchant les sources de l'azote dans les plantes.

Le fait observé dans bien des expériences que la nourriture azotée fournie aux racines des plantes, légumineuses aussi bien que céréales, détermine une croissance plus vigoureuse, et que le produit augmente ou diminue, toutes choses égales d'ailleurs, avec l'augmentation ou la diminution de quantités d'azote fournies, a été très souvent interprété comme indiquant que le sol est la seule source de l'azote des plantes. Les expériences de MM. Lawes et Gilbert (2) ont fourni à cet égard des preuves qui, prises à elles seules, semblent très concluantes.

Dans ces expériences, dans lesquelles les plantes étaient cultivées d'année en année dans le même sol sans qu'une fourniture artificielle de l'azote y eût lieu, la récolte diminuait graduellement en même temps que le stock d'azote dans le sol était épuisé. Ceci est observé particulièrement dans le cas de céréales, bien que le même fait se produise aussi dans la culture des autres plantes. Il est parfaitement raisonnable d'en tirer la conclusion que les moissons enlèvent l'azote au sol et que les produits qui se succèdent

(1) *Comptes rendus*, t. 101, 1885, p. 1008 et *Moniteur scientifique*, 1886, janvier, p. 58.
(2) *Determination of the nitrogen in the Soil*, édition de Londres; et *Journal of the Chemical Society*, 1885, Trans., 380.

diminuent en raison de la réduction de la quantité disponible de nourriture minérale, et spécialement de l'azote. C'est dire que le sol est la seule source de l'azote des plantes.

Mais dans les expériences citées dans les tableaux I et II, nous avons une série de résultats parfaitement parallèles qui jettent une tout autre lumière sur cette question, ainsi qu'on peut le voir en comparant les plantes « mal nourries » avec les plantes « bien nourries », ou les expériences avec la « petite ration d'azote » et les expériences avec la « grande ration d'azote ». Les plantes le mieux nourries poussaient le mieux, et si la quantité totale de nourriture, ou seule la quantité d'azote, était réduite, la quantité de nourriture minérale restant la même, le produit diminuait en conséquence, ainsi que la quantité d'azote absorbée de l'air. En fait, le parallélisme régulier entre la quantité totale de nourriture et la quantité d'azote fournie, d'une part, et entre la quantité totale d'azote dans les plantes et celle absorbée de l'air, de l'autre, m'a paru très surprenant.

Maintenant, en jetant un coup d'œil sur mes expériences et sur celles de MM. Lawes et Gilbert, il serait difficile de reconnaître que le même phénomène qui, dans mes expériences, était invariablement accompagné d'une absorption de l'azote atmosphérique, pût, dans les expériences de MM. Lawes et Gilbert, militer en faveur de la non-absorption de l'azote atmosphérique par les plantes. Puisque, dans le dernier cas, les plantes tiraient par leurs racines l'azote du milieu dans lequel elles poussaient, de même que le faisaient les plantes dans le premier cas, pourquoi ne pourraient-elles pas aussi avoir absorbé de l'azote atmosphérique comme les autres ?

Les récentes expériences de MM. Lawes, Gilbert et Warrington ont amené cette importante conclusion que les légumineuses favorisent d'une façon ou d'autre la nitrification probablement par le développement des ferments nitrifiants. La puissance particulière avec laquelle les légumineuses se procurent de l'azote est attribuée par ces savants, au moins en partie, à la capacité qu'elles possèdent de déterminer la nitrification des composés azotés antérieurement accumulés dans le sol. Il est pourtant évident que ce n'est pas seulement dans l'azote existant dans le sol que les plantes puisaient la totalité de leur azote, étant donné que, dans mes expériences, dans lesquelles des pois étaient cultivés dans du sable de mer lavé et calciné, aucun composé azoté ne leur était fourni en dehors des azotates de la solution nutritive.

Contre l'absorption de l'azote atmosphérique par les légumineuses, MM. Lawes et Gilbert citent cette observation que la luzerne et d'autres plantes de la même famille, après avoir été cultivées pendant plusieurs années successives dans le champ d'expériences à Rothamsted, ont finalement péri, tandis que la luzerne cultivée dans le sol d'un potager beaucoup plus riche en azote continuait à se porter bien pendant une longue période d'années. Le sol du champ est devenu « las de la luzerne » (« clover sick »), — phénomène qui se produit souvent en Europe, — tandis que le sol plus riche en azote la supportait bien. Dans un autre champ, le sol est devenu « las des haricots ». Dans d'autres expériences encore, d'autres légumineuses cessaient de donner de bonnes récoltes après quelques années de culture dans le même champ. Cette dégénération des plantes, MM. Lawes et Gilbert l'attribuent à l'épuisement de la provision de l'azote dans le sol — aussi bien dans les couches inférieures d'où la luzerne tire la plus grande partie de sa nourriture que dans les couches supérieures, — supposition qui paraît être confirmée par le fait que la luzerne continue à croître dans le sol du potager où la provision de l'azote est plus grande. Le fait que la luzerne, les haricots et les autres plantes ne peuvent pas être cultivés, pendant un grand nombre d'années, dans le même sol, peut pourtant être dû à une autre cause, par exemple à l'action préjudiciable des micro-organismes analogues avec ceux reconnus récemment comme étant la cause probable de ce que le sol, en Allemagne, devient « las de betterave », refuse de donner de bonnes récoltes, après un certain temps de culture. S'il existe des organismes qui attaquent la betterave, et quand celle-ci est continuellement cultivée dans le même sol, se multiplient au point de lui être fatal, pourquoi les haricots, la luzerne et les autres plantes ne pourraient-ils pas aussi être sujets à une maladie analogue ? Cette supposition s'accorderait parfaitement avec l'observation de MM. Lawes et Gilbert que le champ devenu

« las des haricots », était encore susceptible de donner de riches récoltes de luzerne rouge. Au moins, ma supposition est aussi admissible que celle formulée par MM. Lawes et Gilbert, qui croient que ce fait tient à la différence de complexion des racines de différentes plantes.

Les expériences avec le froment et l'orge, expériences effectuées par ces savants au champ de Rothamsted, fournissent des indications très nettes, que l'azote atmosphérique n'est pas absorbé en quantité appréciable, soit par les plantes, soit par le sol. En mettant d'un côté la quantité totale d'azote dans le sol, déterminée par analyse au commencement d'une longue période d'années, et la quantité d'azote y apportée pendant la même période par la pluie, la neige, etc.; de l'autre côté, les quantités d'azote tirées par les récoltes et séparées par les eaux de drainage et les quantités laissées dans le sol à la fin de cette période, on trouve que les deux côtés du compte s'accordent admirablement. La précision de cette balance rend inadmissible, d'après les savants cités, qu'une absorption de l'azote atmosphérique puisse avoir eu lieu dans ces cas. Mais cette conclusion n'est vraie qu'en admettant qu'aucune perte d'azote ne se produit par décomposition des composés azotés; et puis, elle ne tient pas compte de l'absorption de l'azote par le sol sous l'action de l'électricité et des micro-organismes, action indiquée dans les récentes recherches de M. Berthelot. D'autre part, MM. Lawes et Gilbert (1), Dehérain (2), Schulz-Lupitz (3) et Heiden (4) ont observé que le sol dans lequel des légumineuses étaient cultivées pendant une période de temps plus ou moins longue contenait plus d'azote qu'au commencement de la culture. Dans les expériences de MM. Lawes et Gilbert, le sol a été analysé à une profondeur peu considérable. Les premiers neuf pouces de la couche supérieure montraient une quantité augmentée d'azote. Dans les expériences de Heiden, la surface du sol et le sous-sol ont été analysés, et l'augmentation de la quantité d'azote dans le dernier pendant la croissance de la luzerne a été très considérable; c'est-à-dire que, tandis que ces légumineuses obtenaient les grandes quantités de leur azote, la provision de celui-ci dans le sol n'était pas non seulement épuisée, mais se trouvait plus tôt augmentée. Cette observation demande à être étudiée plus profondément. En attendant, on peut dire que l'absorption de l'azote atmosphérique pourrait expliquer ce phénomène, qui est difficile à expliquer autrement.

Il existe plusieurs faits bien établis qui offrent un haut intérêt au point de vue de la question qui nous occupe. La facilité souvent observée avec laquelle quelques-unes des légumineuses se procurent de grandes quantités d'azote dans des conditions où les céréales et d'autres plantes périssent faute d'azote; la puissante croissance de plusieurs espèces de légumineuses dans le sable où la quantité d'azote fournie par le sol est extrêmement limitée; le refus de quelques-unes des légumineuses de répondre par une croissance plus puissante à l'application des fertilisants azotés, — tous ces faits tendent à prouver que quelques espèces de plantes, au moins, possèdent la capacité de se procurer de l'azote des sources naturelles. L'interprétation de ces faits ne présente pas de difficulté, si l'on admet qu'une portion de l'azote des plantes provient de l'air atmosphérique; tandis que, cette hypothèse écartée, les faits deviennent tout à fait inexplicables.

Les recherches récentes de M. Berthelot ont suggéré deux voies par lesquelles l'azote atmosphérique pourrait devenir propre à être assimilé par les plantes. L'une de ces voies est la fixation de l'azote par la matière végétale sous l'action de l'électricité (5). L'absorption de l'azote par les plantes vivantes par l'intermédiaire de cet agent sera sans doute plus facile à discuter quand M. Berthelot aura publié les résultats promis de ses recherches ultérieures. L'autre voie consiste dans le phénomène non moins remarquable que le sol contenant de l'argile peut fixer de grandes quantités d'azote libre par l'inter-

(1) *Amer. Journal of Science* [3], 3, 28.
(2) *Ann. Agronom.*, 1882, 322.
(3) *Ct. Bt. für Agr. Chemie*, 1883, 145.
(4) *Von Bretfeld*, Das Versuchen a. d. Gebiete d. Pflanzenphysiologie, p. 178.
(5) *Ann. de chim. et de phys.* 10, 52, et 12, 457.

vention des organismes vivants (1), ce qui explique peut-être l'augmentation de la quantité d'azote dans le sol dans lequel des légumineuses étaient cultivées par Lawes et Gilbert, Dehérain, Schulz-Lupitz et Heiden. Je ne vois pas pourtant comment l'action des microbes pourrait expliquer l'absorption de l'azote dans mes expériences personnelles. Il paraît que si la fixation de l'azote dans mes expériences était due à l'action des microbes, les plantes elles-mêmes doivent aussi avoir pris part à cette opération, puisque ni le sable stérilisé, ni une solution aqueuse de sels, ni tous les deux ensemble, n'ont jamais été reconnus, que je sache, comme possédant la vertu de fixer l'azote, si ce n'est dans la proportion dans laquelle toute solution en général puisse absorber les composés azotés de l'air.

En somme, bien que les résultats des expériences de culture en serre et en plein champ fassent ressortir que ni les légumineuses, ni aucunes autres plantes n'absorbent d'azote atmosphérique en quantité plus ou moins appréciable, ils ne peuvent pas expliquer quelques-uns des faits de production le plus importants. C'est pourquoi, — même en mettant hors de cause la perte d'azote par décomposition, perte d'azote qui est un fait acquis et doit aussi entrer en ligne de compte, — on doit reconnaître que les résultats en question revêtent un caractère trop peu général pour pouvoir fournir des preuves positives et concluantes contre l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes.

Les considérations développées plus haut touchant la mise en liberté de l'azote semblent beaucoup contribuer à l'explication des résultats négatifs si fréquemment obtenus dans les expériences sur l'absorption de l'azote. Des preuves positives de l'absorption de l'azote par les plantes sont fournies non seulement par mes expériences personnelles, mais encore par celles de M. Joulie et d'autres expérimentateurs. Elles sont encore confirmées indirectement par le fait de la fixation de l'azote dans le sol, constaté par MM. Lawes et Gilbert, Dehérain, Schulz-Lupitz et Heiden.

CONCLUSIONS.

Les considérations développées plus haut peuvent être résumées ainsi qu'il suit :

1. Les expériences dans lesquelles des pois étaient cultivés en plein air montraient dans quelques cas une grande absorption de l'azote atmosphérique, le gain constituant parfois la moitié de l'azote contenu dans les plantes. Dans d'autres cas, il y avait apparemment un très petit gain ou une perte d'azote. Il existe d'excellentes raisons pour admettre que dans les cas ou une perte ou un petit gain d'azote était observé (2), de l'azote était mis en liberté, soit par les azotes de la solution nutritive, soit par les graines en germination, soit par les plantes en croissance. Ceci rend encore plus concluante la preuve de l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes, preuve fournie par les expériences dans lesquelles les conditions de la croissance étaient normales et dans lesquelles les quantités d'azote absorbées étaient très considérables.

2. Le fait que les plantes cultivées en plein air peuvent obtenir leur azote de l'air fut observé, il y a longtemps d'ici, par M. Boussingault. Mais dans ses expériences, les plantes ne recevaient pas d'azote en dehors de celui contenu dans la graine, et les quantités d'azote absorbées de l'air étaient peu considérables. Quant à mes expériences, dans lesquelles les plantes mieux nourries absorbaient de plus grandes quantités d'azote atmosphérique, deux hypothèses se présentent pour en expliquer les résultats. La première hypothèse est que les plantes cultivées dans des conditions normales pourraient avoir été mieux prémunies contre l'action des ferments dénitrifiants ou d'autres agents mettant en liberté l'azote. L'autre hypothèse est que les plantes ainsi cultivées étaient plus susceptibles d'assimiler l'azote atmosphérique. Bien que très plausibles, ces hypothèses demandent à être confirmées par un plus grand nombre de faits, avant d'être entièrement acceptées. Les expériences récemment décrites par M. Weiske, et

(1) *Comptes rendus*, 101, 775.
(2) Rappelons que, dans tous ces cas, les conditions de la croissance des plantes étaient anormales.

surtout les expériences de M. Joulie, fournissent de nouvelles preuves en faveur de l'absorption de l'azote.

3. Nombre d'autres expériences ont montré un léger gain ou une perte plus ou moins grande d'azote, de sorte que les résultats obtenus, pris ensemble, ne concordent pas quant à l'existence de l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes. La mise en liberté de l'azote par les graines en germination, aussi bien que par la nourriture azotée fournie aux plantes, pourrait constituer la plus simple explication de cette divergence. Que dans des longues périodes de temps, les graines et la nourriture sont sujettes à des pertes d'azote, ceci semble hors de doute. Ces pertes tendant à réduire les quantités d'azote trouvées à la fin de l'expérience, et par là, les quantités d'azote apparemment absorbées de l'air, il est facile de voir combien doit avoir été considérable le gain réelle d'azote atmosphérique dans une expérience où la comparaison entre la quantité fournie et celle trouvée à la fin de l'expérience résulte en un petit gain ou même en une perte d'azote. Pour pouvoir affirmer que le résultat négatif obtenu dans une expérience sur l'absorption de l'azote, prouve la non-assimilation de l'azote atmosphérique par les plantes, il faut d'abord avoir démontré que, dans cette expérience, aucune mise en liberté de l'azote de pouvait avoir lieu. Au contraire, le gain effectif d'azote observée dans une expérience constitue une preuve positive de ce que les plantes assimilent l'azote, soit directement par le feuillage, soit indirectement par l'intermédiaire du milieu dans lequel leurs racines se développent.

4. La mise en liberté de l'azote paraît être due, — dans quelques cas, sinon toujours, — aux ferments. Expliquer pourquoi elle a lieu dans un cas et non pas dans un autre, ce serait aussi difficile que d'interpréter le fait que les maladies zymotiques attaquent un animal et n'attaquent pas un autre, ou que, des pommes gardées dans un tonneau, certaines subissent la putréfaction et les autres lui échappent. Il est pourtant à remarquer que, dans presque toutes les expériences dans lesquelles aucun gain d'azote n'a été constaté, on trouve que les plantes étaient mal nourries, ou la solution nutritive était trop concentrée, ou d'autres conditions étaient anormales; tandis que les plus grands gains ont été observés — autant que le montrent les détails connus des expériences dans les cas où les conditions étaient les plus favorables à la croissance. Ceci s'accorde avec l'observation commune que les organismes affaiblis par la nourriture insuffisante ou autrement sont moins capables de résister aux maladies zymotiques que les organismes à l'état normal.

5. Il n'est pas encore établi de quelle façon les plantes ont obtenu l'azote dans les expériences où un gain d'azote a été constaté. Elles doivent l'avoir assimilé soit à l'état libre, soit à l'état de composés, et soit directement par le feuillage, soit indirectement par les racines, — par l'intermédiaire du sol et de la solution nutritive.

6. Ce serait aller trop loin que d'affirmer que, dans les expériences qui ont fourni les preuves les plus fortes contre l'assimilation de l'azote libre par les plantes, — notamment dans les expériences de Boussingault et de Lawes, Gilbert et Pugh, — les résultats négatifs fussent dus à la mise en liberté de l'azote de la façon ci-dessus mentionnée, bien qu'une telle mise en liberté de l'azote ne puisse pas être considérée comme impossible. Mais on peut encore admettre que les mesures adoptées pour exclure de l'air les composés azotés pourraient aussi avoir exclu l'action de l'électricité ou des microbes, à l'aide desquels s'effectue, peut-être, la fixation de l'azote libre. Il faut aussi noter que, dans ces expériences, les plantes étaient pour la plupart très mal nourries, ce qui doit avoir affecté d'une façon très marquée la fixation de l'azote par les plantes, comme le laissent supposer les résultats de mes expériences avec les pois. Quoi qu'il en soit, et jusqu'à plus ample étude de l'influence de l'électricité et des microbes sur la fixation de l'azote, on ne saurait affirmer avec certitude que les expériences de Boussingault et de Lawes, Gilbert et Pugh démontrassent d'une façon catégorique que les plantes cultivées dans des conditions normales n'assimilent pas l'azote atmosphérique.

Le fait que la plus grande absorption de l'azote a été observée dans les cas où les plantes étaient cultivées en plein air pourrait suggérer la supposition que l'ammo-

niaque et les autres composés azotés de l'air constituaient la source de l'azote assimilé par les plantes. Mais cette supposition est infirmée par le fait que, dans quelques cas, la quantité d'azote assimilée par les plantes était plusieurs fois aussi grande que le maximum d'azote qui pourrait avoir été fourni par les composés azotés de l'air.

7. Auquel point l'assimilation de l'azote atmosphérique est-elle la fonction de la plante elle-même; auquel degré est-elle due à l'action de l'électricité ou des microbes ou à d'autres agents engendrés par les plantes; quelles sont les conditions dans lesquelles elle s'accomplit, — ceci reste encore à étudier. Les expériences de M. Berthelot font voir que la matière organique et les sols contenant de l'argile peuvent fixer l'azote de l'air, la première sous l'action de l'électricité, les derniers sous l'action des microbes. On peut en inférer que dans quelques expériences où l'absorption de l'azote a été constatée, l'azote a été d'abord fixé par le milieu dans lequel les racines poussaient, et puis communiqué aux plantes par ces dernières. Mais, dans mes expériences, ce milieu consistait dans du sable calciné et dans une solution aqueuse de sels et n'était pas, par conséquent, capable de fixer l'azote par quels moyens que ce soit. Du moins, il n'existe, que je sache, aucune expérience qui prouve que le sable calciné ou une solution de sels puisse fixer l'azote sous l'action de l'électricité, des microbes ou d'un autre agent quelconque. Il en résulte que, en l'état présent de nos connaissances, le plus grand nombre de faits observés semble militer en faveur de la supposition que c'est à elles mêmes que les plantes doivent l'assimilation de l'azote atmosphérique.

8. MM. Lawes, Gilbert et Warrington ont fait ressortir la probabilité que les légumineuses, qui paraissent posséder à un haut degré la capacité de tirer l'azote des sources naturelles, provoquent dans le sol l'action des ferments nitrifiants par laquelle l'azote inerte du sol est rendu propre à être assimilé par les plantes. Il est également probable que les mêmes plantes et d'autres peuvent aussi favoriser l'action des micro-organismes fixant l'azote dans le sol.

Récapitulons en quelques mots:

Les données expérimentales concernant l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes sont contradictoires. Mais les preuves qui existent contre l'absorption sont basées sur des expériences dont les conditions étaient plus ou moins anormales, soit quant à la quantité de nourriture fournie aux plantes, soit quand à l'accès des composés azotés, etc. Dans les expériences qui semblent le mieux réfuter l'assimilation de l'azote libre par les plantes, l'arrangement adopté était de nature à pouvoir empêcher l'action de l'électricité, sinon l'action des micro-organismes fixant l'azote, — deux agents auxquels revient, d'après les recherches récentes, le rôle principal dans la fixation de l'azote libre. Dans toutes les expériences en question, il est possible, — dans quelques-unes, il est même très probable, — que les résultats obtenus puissent avoir été affectés par la mise en liberté de l'azote des graines ou de la nourriture fournie, mise en liberté qui est due quelquefois, sinon toujours, aux ferments. Celle-ci réduit la quantité d'azote trouvée à la fin de l'expérience, et par là, le gain apparent de l'azote atmosphérique par les plantes. Les expériences de culture en plein champ qui tendent à prouver la non-assimilation de l'azote doivent être considérées comme peu concluantes, étant donné que, sans parler d'autres irrégularités, deux facteurs aussi importants que le sont l'absorption de l'azote par le sol et la mise en liberté de l'azote par le sol, sont laissés hors de compte. Et enfin, nier l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes serait laisser inexpliqués quelques-uns des phénomènes de production des plus notoires.

Par contre, les preuves en faveur de l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes, surtout par les légumineuses, pendant la période de leur croissance, sont directes et positives. Dans les expériences de culture en pots, le gain d'azote était parfois très grand, et dans des expériences comparatives, le gain était plus ou moins grand suivant que les conditions de la croissance s'approchaient ou s'écartaient des conditions normales. Les expériences du culture en plein champ fournissent dans le même sens

des preuves moins exactes, mais très concluantes. L'hypothèse de l'absorption de l'azote atmosphérique par les plantes explique quelques faits de production végétale qui seraient autrement inexplicables. Les recherches récentes sur ce sujet nous font espérer que les modes par lesquels les plantes assimilent l'azote libre ne tarderont pas à être découverts et expliqués.

Il est certain que c'est à l'état de composés azotés que les plantes assimilent l'azote atmosphérique.

Si les résultats des recherches sur cette question continuent à témoigner dans le même sens qui est indiqué par les expériences récentes citées plus haut, l'assimilation de l'azote libre par les plantes sera mise hors de doute dans l'avenir le plus prochain. A moins que les recherches futures n'apportent des données tout opposées à celles que nous possédons pour le moment, il faut admettre que la plus grande partie de l'azote que les plantes reçoivent de l'air atmosphérique leur parvient par le feuillage. La faculté d'obtenir l'azote paraît caractériser spécialement les légumineuses. Quelles sont les espèces de légumineuses ou d'autres familles de plantes qui possèdent cette faculté, l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de l'indiquer.

Mais quelles que soient les plantes qui assimilent l'azote atmosphérique, quelles que soient les voies par lesquelles elles l'assimilent, ou les formes dans lesquelles il leur parvient, le fait de l'absorption de grandes quantités d'azote par les plantes paraît être bien établi.

SUR LA MÉTHODE VALENTA POUR ESSAI DES HUILES

Par M. Georges Hurst.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, n° 1, vol. 6.)

Dans le journal polytechnique de Dingler (*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 252, p. 296), M. E. Valenta publiait une notice sur sa nouvelle méthode pour essayer les huiles, qui consistait à mêler des volumes égaux d'huile et d'acide acétique glacial (pesanteur spécifique, 1.0562), à chauffer le mélange jusqu'à complète dissolution, à y introduire un thermomètre, à laisser refroidir et à noter la température à laquelle le liquide commençait à devenir trouble. Dans cette notice, M. Valenta constate que l'huile d'olive et l'huile de castor sont solubles à la température ordinaire dans l'acide acétique glacial, tandis que les huiles de rave sont imparfaitement solubles et les autres ne se dissolvent qu'à l'échauffement. Pour l'huile d'olive, l'assertion de M. Valenta ne se trouve pas confirmée par les données du tableau joint à sa notice.

Plus récemment, cette méthode fut l'objet d'un rapport lu, en janvier 1886, à la section de Manchester de la « Society of Chemical Industry » par M. Alfred Allen, de Sheffield (1).

J'ai fait à différentes reprises quelques expériences sur la méthode Valenta sans obtenir des résultats satisfaisants. Il y a peu de temps, j'ai eu l'occasion d'essayer par cette méthode un grand nombre d'échantillons de différentes huiles, et comme les résultats de mes essais différaient de ceux obtenus par MM. Valenta et Allen, j'ai cru intéressant de les livrer à la publicité.

Dans sa notice, M. Valenta ne spécifie pas les quantités d'huile et d'acide acétique glacial à prendre. M. Allen recommande l'emploi de 3 centimètres cubes de l'une et de l'autre. Mes expériences ont été faites comme il suit :

5 centimètres cubes d'huile étaient placés dans un tube à essais et additionnés de 5 centimètres cubes d'acide acétique glacial (pesanteur spécifique, 1.0562). Un thermomètre était introduit dans le mélange et le tube était chauffé jusqu'à ce qu'une solution claire fût obtenue. On laissait refroidir la masse et l'on notait la température à laquelle le mélange commençait à devenir trouble.

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 536, août 1886, p. 896. — *Supplément*, p. 208.

TABLEAU I.

HUILES.	DENSITÉ A 15°5 CENTIGRADES rapportée à celle de l'eau à 15°5 centigrades.	TEMPÉRATURE DU TROUBLE. EXPÉRIMENTATEURS. Hurst.	Valenta.	Allen.
		Degrés C.		
1. Huile de noix (africaine).......	0.9165	92	112	—
2. — (française).......	0.9175	72	—	87
3. Huile de rave raffinée (Hull)....	0.9145	88	Insolubles.	Insolubles.
4. — (Stettin)....	0.9168	86		
5. — —	0.9132	85		
6. — (mer Noire).	—	73		
7. Huile de Colza	0.9162	99	Insolubles.	Insolubles.
8. — (Stettin).........	0.9131	97		
9. — (française).......	—	94		
10. — —	—	94		
11. — —	0.9132	82		
12. Huile de pieds de bœuf........	0.9146	85	—	102
13. —	0.9161	65	—	—
14. Huile de lard.................	0.9160	76	—	—
15. — (d'été)...........	0.9141	69	—	—
16. — (américaine)......	0.9150	73	—	—
17. Huile d'olive (Malaga).........	0.9160	76	111	(Ellwood-108)
18. — —	—	71	—	—
19. — —	—	65	—	—
20. — (Mogador)........	0.9122	62	—	—
21. — (Zante)...........	0.9138	47	85	—
22. — (Gallipoli)........	0.9154	28	—	—
23. Huile de graines de coton)......	—	53	110	90
24. —	0.9222	63	—	—
25. Huile de graines de lin (Bombay).	0.9313	41	—	57-73
26. — (russe)...	0.9315	41	—	(Ellwood-67)
27. — (Baltique) I.	0.9325	36	—	—
28. — — II.	—	36	—	—
29. — (bouillie).	0.9450	36	—	—
30. Huile de baleine (de Norvège) I..	0.9180	71	—	86
31. — — II.	0.9177	53	—	38
32. — (arctique).....	0.9235	65	—	—
33. — —	—	48	—	—
34. Huile de requin..............	0.8675	95	—	105
35. Huile de gousse..............	0.9235	65	—	—
36. Huile de veau marin (arctique)..	0.9225	34	—	72
37. Huile de spermacéti...........	—	85	—	—
38. — (Bottlenose)...	0.8783	84	—	102
39. — — ...	—	74	—	98-103
40. — — ...	0.8784	74	—	—
41. — (baleine blanche).	0.8866	60	—	—
42. Huile de castor...............	0.9630	Soluble.	Soluble.	Soluble.
43. Huile de rave (épaisssie) I......	0.9670	15	—	52
44. — II......	—	15	—	—
45. Huile de noix de palme........	Ne deviennent pas troubles à 13° C.	—	48	32
46. Huile de noix de cacao.........		—	40	7.5
47. Huile de suif (exprimée à froid)..	—	47	—	—
48. Huile de bœuf...............	—	48	—	—
49. Huile de résine..............	0.9840	41	—	—
50. Acide oléique................	—	Se mêle dans toutes les proportions.	—	27

Le tableau précédent représente les résultats de mes expériences et les données de MM. Valenta et Allen, en tant que la comparaison est possible.

On voit, d'après ce tableau, que les températures du trouble trouvées par M. Allen sont invariablement inférieures à celles données par M. Valenta et que les températures obtenues par moi sont inférieures à celles obtenues par l'un et l'autre.

Il existe une autre différence entre les résultats de nos essais. MM. Allen et Valenta affirment que les huiles de rave sont insolubles, même à la température de l'ébullition de l'acide acétique. Or, je les ai trouvées parfaitement solubles.

D'après les données du tableau ci-dessus, l'huile de rave et l'huile de colza présentent une température du trouble très élevée; l'huile de lin a une température moins élevée; enfin, l'huile de castor et l'acide oléique se dissolvent aisément à la température ordinaire.

L'huile d'olive occupe une place intermédiaire entre l'huile de rave et l'huile de lin. Il est remarquable que l'huile de suif a une température du trouble moins élevée que l'huile de lard. Cet essai est d'une grande utilité quand il s'agit de découvrir l'huile de rave dans un mélange d'autres huiles.

De la différence des températures du trouble obtenues par MM. Valenta et Allen et par moi, pour les unes et mêmes huiles, on peut inférer que les résultats des essais des huiles par cette méthode tiennent beaucoup à la manière dont les expérimentateurs s'y prennent. Il m'arrivait d'obtenir différents résultats avec les mêmes échantillons d'huile et d'acide acétique. Pour obtenir de bons résultats, il est indispensable d'employer un tube à essais *sec*. La présence de la *moindre* quantité d'eau augmente la température du trouble et prévient la dissolution des huiles, comme dans le cas de l'huile de rave et de l'huile de colza.

TABLEAU II.

HUILES.	TEMPÉRATURE du TROUBLE.	TANT POUR 100 D'ACIDE LIBRE ramené à l'acide oléique.
	Degrés centigrades.	
Huile de colza	99	3.560
—	82	4.230
Huile de castor	Ordinaire.	3.340
Huile de noix (africaine)	92	4.010
— (française)	72	2.670
Huile de pied de bœuf	85	5.570
— (anglaise)	65	1.550
Huile de lard	76	2.005
— (d'été)	69	2.450
Huile de bœuf	48	8.020
Huile de coton	53	0.490
—	63	0.980
Huile de spermacéti (arctique)	85	1.470
— (bottlenose)	84	2.225
— —	74	1.960
— (baleine blanche)	60	3.125
Huile de baleine (Norvège I)	71	2.670
— (Norvège II)	53	7.570
Huile de baleine (arctique)	65	4.010
Huile de rave raffinée (Hull)	88	5.740
— —	85	4.560
— (mer Noire)	73	2.450
Huile d'olive (Malaga)	76	5.340
— (Mogador)	62	7.350
— (Zante)	47	14.030
— (Gallipoli)	28	22.060

Ceci semble prouver que, bien que cet essai soit applicable à des huiles de différentes nature, il doit toujours être effectué de la même façon et à titre d'essai comparatif, de de même que l'essai Maumené.

En revenant aux données du tableau I, on voit que même les huiles de la même espèce diffèrent quelquefois entre elles d'une manière très notable. C'est ainsi que les températures du trouble des huiles d'olive varient de 76 à 28° centigrades.

En cherchant à me rendre compte de la cause de cette différence, je suis porté à accepter l'avis émis par M. Allen que cette cause réside dans la différence de teneur des huiles en acides libres.

Etant donné que les acides oléique et acétique sont miscibles dans toutes les proportions, il en faut inférer que plus la proportion d'acide gras libre contenu dans l'huile serait grande, moins élevée serait la température du trouble de celle-ci. Pour vérifier cette supposition, j'ai déterminé les températures du trouble d'un certain nombre d'huiles par rapport avec leur teneur en acides libres. Les résultats de ces déterminations sont donnés dans le tableau II (Voir p. 671).

On voit que ces résultats militent autant en faveur de cette supposition que contre elle. C'est ce qui m'a décidé à faire un certain nombre d'expériences directes.

J'ai pris 5 centimètres cubes d'huile de coton (qui, de toutes les huiles essayées, était celle qui contenait la moindre proportion d'acide libre); je les ai mêlés avec différentes quantités d'acide oléique, et j'ai déterminé la température à laquelle ces mélanges devenaient troubles.

Voici les résultats de ces expériences :

	Température du trouble.
5 centimètres cubes d'huile de coton. 1/2 centimètre cube d'acide oléique.	48°
5 centimètres cubes d'huile de coton. 1 centimètre cube d'acide oléique.	37°
5 centimètres cubes d'huile de coton. 1 centimètre cube 1/2 d'acide oléique.	28°
5 centimètres cubes d'huile de coton. 2 centimètres cubes d'acide oléique.	20°
5 centimètres cubes d'huile de coton. 2 centimètres cubes 1/2 d'acide oléique.	15°

Ces résultats prouvent que la température du trouble diminue avec l'accroissement de la quantité d'acide oléique et que la proportion d'acide contenue dans l'huile étant de 33 pour 100, le mélange est soluble à la température ordinaire de l'air.

Je crois que les résultats de ces expériences appuient fortement l'hypothèse mentionnée plus haut de l'influence de la proportion d'acide contenue dans les huiles sur la température du trouble de ces dernières.

J'ai fait quelques autres expériences pour déterminer l'influence qu'exerce sur la température du trouble du mélange la variation des proportions relatives d'huile et d'acide.

J'ai trouvé, en premier lieu, que tant que les proportions d'huile et d'acide restent les mêmes, les quantités de deux substances importent peu pour la température du trouble. Mais si les proportions sont changées, les résultats se trouvent affectés comme il suit : l'augmentation de la quantité d'huile diminue la température du trouble et l'augmentation de la quantité d'acide augmente cette température.

Le tableau suivant montre quelques-uns des résultats obtenus dans cette voie :

TABLEAU III

CINQ PARTIES D'HUILE.		PARTIES D'ACIDE OLÉIQUE. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Huile de lin russe......	Température du trouble.	Claire à 15° C.	27	43	50	50	49	48	47	46.5	46
Huile de colza, Stettein.		Id.	60	83	95	100	102.5	104	105	106	106
Huile de lard américaine..		Id.	35	62	72	76	79	79	80	79	78

Les huiles minérales ne sont que partiellement solubles dans l'acide acétique à 50° centigrades, tandis que l'huile de résine est complètement soluble.

Aussi cette méthode d'essai peut servir pour distinguer ces deux huiles, mais elle ne donne pas de résultats quantitatifs.

Lorsqu'une huile minérale et une huile grasse sont mêlées ensemble dans la proportion de 10 parties de la première pour 100 parties de la dernière, et que le mélange est traité par l'acide acétique, l'huile se dissout complètement. Si la proportion d'huile minérale dans le mélange est plus grande, la dissolution n'est pas complète.

M. Elwood vient de publier (1) quelques résultats de l'emploi de la méthode décrite ci-dessus, dans lesquels il confirme quelques-unes de mes observations. Il donne les nombres suivants :

	Température du trouble.
Huile d'olive..	104° C.
Huile d'amande..	108° C.
Huile de lin..	67° C.

FORMATION SYNTHÉTIQUE DES CHAINES DE CARBONE FERMÉES.

Par M. W.-H. Perkin, jun., Ph. D. de l'Université de Munich (2).

(*Suite et fin.*)

II

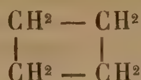
SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU TÉTRAMÉTHYLÈNE.

Dans la première partie de mon travail (3), j'ai donné la description de quelques dérivés du triméthylène :

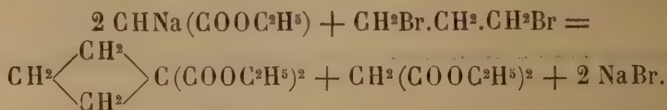
que j'avais obtenus par voie de synthèse.

(1) *Pharmaceutical Journal* [3], 17, 519.
(2) *Journal of the chemical Society*, janvier et mars 1887.
(3) *Moniteur scientifique*, livr. 545, mai 1887, p. 562 à 597.

Je vais maintenant résumer les résultats de mes expériences sur la formation synthétique des composés contenant la chaîne de tétraméthylène :



Les dérivés du tétraméthylène peuvent être obtenus facilement par des réactions exactement analogues avec celles qui déterminent la formation des dérivés du triméthylène. C'est ainsi que le malonate d'éthyle, traité par l'éthylate de soude et le bromure de triméthylène, forme le sel éthéré de l'acide tétraméthylènecarboxylique [1, 1] :



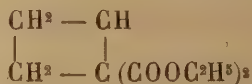
Mais si, au lieu du malonate d'éthyle, on emploie l'acétoacétate d'éthyle, la réaction donne lieu à la formation de différentes séries de composés dont je me propose de donner la description dans une autre publication.

J'ai divisé cette partie de mon travail en quatre chapitres :

I. — Préparation et propriétés des acides tétraméthylènedicarboxylique (1, 1) et tétraméthylènemonocarboxylique et de leurs sels éthérés.
II. — Acides tétraméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2) et tétraméthylènedicarboxylique (1, 2).
III. — Acide diacétyltétramétylènedicarboxylique (1, 1, 2, 2).
IV. — Ditétramétylènekétone, tétraméthylènekétone et aldéhyde de tétraméthylène.

I

TÉTRAMÉTHYLÈNEDICARBOXYLATE D'ÉTHYLE (1, 1).



Pour préparer ce sel éthéré, j'ai employé la méthode suivante :

14 gr. 5 de sodium sont dissous dans 160 grammes environ d'acool absolu et, après refroidissement, additionnés d'un mélange de 100 grammes de malonate d'éthyle et de 64 grammes de bromure de triméthylène, le tout étant bien agité et refroidi pendant toute la durée de l'opération. Le composé sodique du malonate d'éthyle se dépose ordinairement à l'état d'une masse gélatineuse blanche qui disparaît tantôt, surtout par l'échauffement, et il se forme un liquide bien clair. Étant abandonné à lui-même, celui-ci laisse déposer du bromure de sodium; la température monte graduellement et la réaction est pour la plupart assez violente pour faire bouillir l'alcool. La décomposition est terminée quand une petite portion du liquide, diluée avec un peu d'eau, montre une réaction parfaitement neutre. Si la réaction est alcaline, le liquide doit être chauffé doucement au bain-marie jusqu'à ce que la décomposition se soit accomplie.

Afin d'isoler le produit, le tout est dissous dans deux à trois fois son volume d'eau et épuisé à deux ou trois reprises par l'éther. L'éther chassé, il reste une huile incolore qui est d'abord purifiée par distillation avec de la vapeur d'eau. Par cette distillation, le tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle tout entier et le malonate d'éthyle régénéré sont séparés, et il reste dans la cornue une huile épaisse composée principalement de pentanetétracarboxylate d'éthyle.

La portion distillée est alors épuisée à deux ou trois reprises par l'éther; la solution

éthérée est lavée une fois avec de l'eau et une autre fois avec une solution étendue de carbonate de soude et desséchée en présence du chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther, on obtient 110 grammes environ d'une huile incolore qui est purifiée ensuite par distillation fractionnée. Au-dessous de 175°, il passe une petite quantité de bromure de triméthylène inaltéré, puis la température monte rapidement vers 190°, et, entre cette température et 240°, il passe environ 60 grammes d'une huile composée d'un mélange de malonate d'éthyle et de tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle. Pour séparer ces sels éthérés, il est nécessaire d'avoir recours à une distillation fractionnée réitérée et d'employer un appareil à reflux. Par cette voie, on peut obtenir de 26 à 28 grammes de tétraméthylènecarboxylate d'éthyle à peu près pur bouillant de 218° à 223° (pression = 720 millimètres). En opérant sur des quantités plus considérables, on a obtenu un rendement de 30 à 34 grammes de tétramèthylènedicarboxylate d'éthyle pour chaque 100 grammes de malonate d'éthyle.

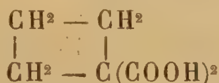
L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 2200 de substance ont donné 0 gr. 4799 CO^2 et 0 gr. 1605 H^2O.
II. — 0 gr. 1618 de substance ont donné 0 gr. 3561 CO^2 et 0 gr. 1170 H^2O.

	Trouvé.			Théorie.	
	I.	II.		$C^3H^6 = C(COOC^2H^5)^2$	
C. . . .	59.50	60.03	pour 100.	60.00	pour 100.
H. . . .	8.10	8.04	—	8.00	—
O. . . .	32.40	31.93	—	32.00	—

Le tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle qui bout vers 220 à 221° (pression = 720 millimètres) est un liquide incolore et mobile ayant une faible odeur de camphre. Il n'est pas attaqué par le brome aux températures ordinaires ; par l'ébullition, la coloration du brome disparaît et il se dégage des quantités considérables d'acide bromhydrique.

Acide tétramétylènedicarboxylique (1, 1).



$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH^2 - C(COOH)^2 \end{array}$$

Pour obtenir l'acide libre à l'aide de l'hydrolyse du tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle, on procède ainsi qu'il suit :

80 grammes de sel éthéré à peu près pur sont dissous dans leur volume d'alcool et additionnés d'une solution de potasse alcoolique modérément concentrée (contenant 50 à 60 grammes de KHO). L'hydrolyse commence immédiatement et est accompagnée souvent d'un échauffement qui met en ébullition l'alcool. La réaction ayant diminué de violence, le tout est chauffé pendant cinq heures au bain-marie et évaporé presque à siccité. Le résidu est dissous dans l'eau et évaporé encore une fois, afin de séparer entièrement l'alcool. La dissolution du sel potassique obtenu dans une petite quantité d'eau est acidifiée par l'acide sulfurique étendu et épuisée au moins à dix reprises par l'éther. La solution éthérée étant desséchée sur du chlorure de calcium et évaporée, le nouvel acide reste sous la forme d'un beau gâteau cristallin incolore. Les cristaux qui contiennent quelquefois des traces de substance huileuse sont exposés sur des plaques poreuses et encore une fois dissous dans une petite quantité d'éther chaud. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la solution éthérée laisse déposer de beaux cristaux transparents d'acide tétramétylènedicarboxylique qui peuvent être obtenus facilement à l'état pur par recristallisation.

Les résultats suivants ont été obtenus à l'analyse :

I. — 0 gr. 2307 de substance ont donné 0 gr. 4225 CO^2 et 0 gr. 1226 H^2O.
II. — 0 gr. 1238 de substance ont donné 0 gr. 2276 CO^2 et 0 gr. 0659 H^2O.

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie. $C^3H^6{=}C(COOH)^2$
C.............	49.95	50.13 pour 100.	50.00 pour 100.
H.............	5.90	5.91 —	5.56 —
O.............	44.15	43.96 —	44.44 —

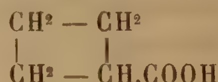
Chauffé assez rapidement, l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 1) fond de 154° à 156°; chauffé lentement, il se décompose à une température moins élevée, en mettant en liberté de l'acide carbonique.

Il est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et peu soluble dans le pétrole léger. La solution aqueuse, évaporée dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique, laisse déposer l'acide tétraméthylènedicarboxylique sous forme de prismes épais; mais les plus beaux cristaux s'obtiennent en abandonnant à l'évaporation spontanée une quantité considérable d'une forte solution éthérée.

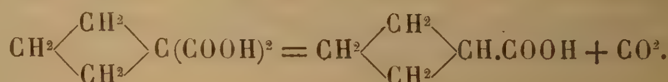
La dissolution de l'acide tétraméthylènedicarboxylique dans le chloroforme ne semble pas être attaquée par le brome, même étant abandonnée avec lui pendant des semaines entières. L'acide se comporte de même avec l'acide bromhydrique. Dans une solution d'acide tétraméthylènedicarboxylique dans l'acide bromhydrique (densité = 1.83) abandonnée pendant six semaines, la presque totalité du premier a pu être recouvrée en agitant la solution avec de l'éther. Ceci est d'autant plus frappant que l'acide triméthylènedicarboxylique est très facilement attaqué par l'acide bromhydrique.

[L'auteur a préparé les sels ammonique, argentique, cuivrique, plombique et barytique de l'acide tétraméthylènedicarboxylique.]

Acide tétraméthylènemonocarboxylique.



Lorsque l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 1) est chauffé à une température inférieure de plusieurs degrés à son point de fusion, il se décompose rapidement, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide tétraméthylènemonocarboxylique, suivant l'équation :



Pour effectuer cette décomposition, l'acide tétraméthylènedicarboxylique est chauffé dans un petit flacon Würtz à la température de 210° à 220°. Aussitôt que l'acide est fondu, il commence à se dégager de l'acide carbonique et il passe dans le condenseur une huile incolore en laissant dans le flacon un résidu peu considérable. La portion distillée, soumise à une distillation fractionnée, passe entièrement entre 188° et 193° (si l'acide dicarboxylique employé était pur). En répétant plusieurs fois cette opération, le nouvel acide s'obtient sous forme d'une huile incolore bouillant constamment vers 191° (pression = 720 millimètres).

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1846 de substance ont donné 0 gr. 4082 CO^2 et 0 gr. 1361 H^2O.
II. — 0 gr. 2260 de substance ont donné 0 gr. 4950 CO^2 et 0 gr. 1691 H^2O.
III. — 0 gr. 1376 de substance ont donné 0 gr. 3026 CO^2 et 0 gr. 0991 H^2O.

	Trouvé.			Théorie.
	I.	II.	III.	$C^3H^6 = CH.COOH$.
C. . . .	60.30	59.74	59.97 pour 100.	60.00 pour 100.
H. . . .	8.19	8.31	8.00 —	8.00 —
O. . . .	31.51	31.95	32.03 —	32.00 —

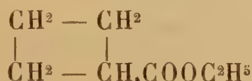
L'acide tétraméthylènemonocarboxylique est une huile incolore possédant une odeur pénétrante et fort désagréable, ressemblant quelque peu à celle de l'acide butyrique. Il ne se solidifie pas étant refroidi à 0°. Peu soluble dans l'eau, il se mélange dans toutes les proportions avec l'alcool, l'éther, etc. Il s'oxyde facilement, avec formation d'acide oxalique, étant traité par le permanganate de potasse en solution alcaline.

L'acide tétraméthylènemonocarboxylique n'est pas attaqué par le brome aux températures ordinaires. La difficulté avec laquelle il subit l'action de ce réagent est vraiment remarquable. En exposant aux rayons directs du soleil un mélange de 5 grammes d'acide, de 8 grammes de brome et de 20 grammes de chloroforme dans un tube fermé pendant dix-huit jours, aucune modification apparente n'était survenue, et, en ouvrant le tube, on n'a pu apprécier qu'une trace très faible d'acide bromhydrique. Le tube a été fermé encore une fois et chauffé à 100° pendant deux heures. Même après ce traitement, il ne s'était formé que de très petites quantités d'acide bromhydrique. Mais après cinq heures d'échauffement, la coloration du brome disparaissait entièrement et, à l'ouverture du tube, il se dégageait des torrents d'acide bromhydrique. Évaporé, le produit de la réaction a laissé déposer un lourd acide bromé qui est actuellement sous examen.

L'acide tétraméthylènedicarboxylique est isomérique avec les acides angélique, méthylcrotonique, allylacétique, diméthylacrique et plusieurs autres acides.

[L'auteur a préparé les sels argentique et calcique de cet acide et a étudié les propriétés physiques de ce dernier.]

Tétraméthylènemonocarboxylate d'éthyle.



$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH^2 - CH.COOC^2H^5 \end{array}$$

Le sel éthéré a été préparé comme il suit :

20 grammes de sel argentique anhydre de l'acide tétraméthylènemonocarboxylique ont été mélangés avec 25 grammes d'iodure d'éthyle et 50 grammes d'éther pur et chauffés au bain-marie pendant deux heures environ. Au bout de ce temps, le sel argentique tout entier s'est décomposé avec formation d'iodure d'argent. Ce dernier a été séparé par filtration et la portion filtrée a été épuisée à deux reprises par l'éther.

L'éther chassé, il restait une huile incolore qui passait, à la première distillation, entre 148° et 155°. Par le fractionnement réitéré, le sel éthéré a été obtenu à l'état pur et bouillait de 151° à 151° 5 (pression = 720 millimètres).

Voici les résultats de l'analyse :

I. — 0 gr. 1450 de substance ont donné 0 gr. 1193 H^2O et 0 gr. 3478 CO^2.
II. — 0 gr. 1410 de substance ont donné 0 gr. 1210 H^2O et 0 gr. 3390 CO^2.

	Trouvé.		Théorie.
	I	II	$C^3H^6 = CH.COOC^2H^5$
C.	65.41	65.57 pour 100.	65.62 pour 100.
H.	9.14	9.53 —	9.38 —
O.	25.45	24.90 —	25.00 —

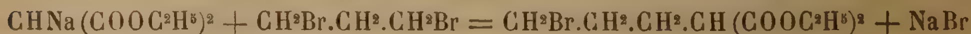
Le tétraméthylènemonocarboxylate d'éthyle est un liquide limpide d'odeur agréable. Il ne se solidifie pas à 0°.

Considérations théoriques.

En décrivant plus haut les substances résultant de l'action du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle, il a été admis sans autre commentaire qu'elles sont des dérivés du tétraméthylène. Mais ceci ne s'ensuit pas nécessairement. Il existe une autre interprétation de cette réaction, — interprétation qui semble de prime abord tout aussi probable que la première et suivant laquelle ces composés ne seraient autre chose que des dérivés de l'allyle. C'est ainsi que le tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle, l'acide tétraméthylènedicarboxylique et l'acide tétraméthylènemonocarboxylique seraient, d'après cette interprétation, l'allylmalonate d'éthyle, l'acide allylmalonique et l'acide allylacétique.

Ces composés pourraient s'être formés de la manière suivante :

Le premier produit de l'action du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle est indubitablement le bromopropylmalonate d'éthyle :



$$CHNa(COOC^2H^5)^2 + CH^2Br.CH^2.CH^2Br = CH^2Br.CH^2.CH^2.CH(COOC^2H^5)^2 + NaBr$$

Dans la deuxième phase de la réaction, deux modifications peuvent avoir lieu : 1° l'atome de brome peut se combiner à l'atome d'hydrogène du groupe CH, ce qui déterminerait la formation du tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle; et 2° il peut se produire une élimination d'acide bromhydrique de la manière suivante :

$$CH^2Br.CH^2.CH^2CH(COOC^2H^5)^2 = CH^2 : CH.CH^2.CH(COOC^2H^5)^2 + HBr,$$

ce qui donnerait lieu à la formation de l'allylmalonate d'éthyle.

Ceci étant donné, il s'agit de démontrer tout d'abord que les produits de la réaction du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle sont réellement des dérivés du tétraméthylène, et non pas de l'allyle.

Tous les dérivés de l'allyle étant bien connus, il est facile d'établir leur non-identité avec les dérivés du tétraméthylène correspondants : on n'a qu'à comparer les propriétés de ces deux séries de composés. Sur le point d'ébullition et le point de fusion, on a les données suivantes :

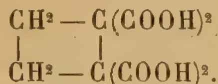
	PRESSION = 760 millimètres.		PRESSION = 760 millimètres.
	1. — *Point d'ébullition.*		
Tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle...	224 à 225°	Allylmalonate d'éthyle.....	219 à 220°
Acide tétraméthylènemonocarboxylique..	194 à 195°	Acide allylacétique........	183°
Tétraméthylènemonocarboxylate d'éthyle.	154 à 155°	Allylacétate d'éthyle.......	142 à 144°
	2. — *Point de fusion.*		
Acide tétraméthylènedicarboxylique....	154 à 155°	Acide allylmalonique.. ...	103°

[L'auteur poursuit ici la comparaison entre les propriétés physiques et chimiques de ces deux séries de corps. Nous nous dispensons de traduire cette partie de son travail.]

Toutes ces données suffisent amplement pour démontrer que les produits de l'action du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle sont réellement des dérivés du tétraméthylène.

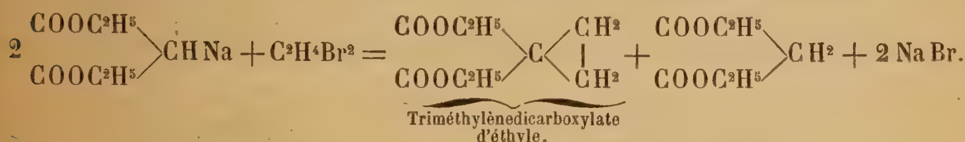
II

ACIDE TÉTRAMÉTHYLÈNETÉTRACARBOXYLIQUE (1, 1, 2, 2).



Lorsque le composé sodique du malonate d'éthyle est traité par le bromure d'éthylène, le produit principal de la réaction est le triméthylènedicarboxylate (1, 1) d'éthyle.

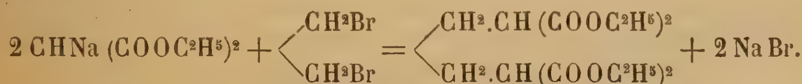
Ce composé se forme suivant l'équation suivante, la réaction ayant lieu entre une molécule de bromure de triméthylène et une molécule de malonate d'éthyle :



Triméthylènedicarboxylate d'éthyle.

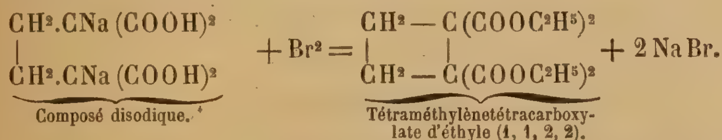
Ce sel éthéré n'est pas pourtant le seul produit de la réaction, attendu qu'il se forme en même temps une petite quantité d'une huile à point d'ébullition élevé. Cette huile reste dans la cornue pendant la purification du produit brut, après la séparation du triméthylènedicarboxylate d'éthyle.

Après avoir été soumise à une distillation fractionnée sous pression diminuée, l'huile en question s'est trouvée être le produit de l'action de 1 molécule de bromure d'éthylène sur 2 molécules du composé sodique du malonate d'éthyle :



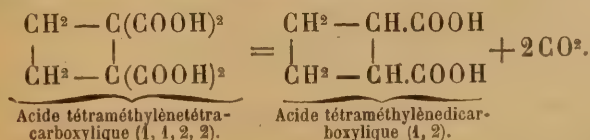
Cette substance à laquelle je donne le nom du butane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle peut être employée avec avantage pour la synthèse des composés de tétraméthylène.

Quand elle est mélangée avec de l'éthylate sodique, deux de ses atomes d'hydrogène sont directement remplacés par le sodium, et il se forme un composé disodique lequel, traité par le brome, se transforme, avec un rendement théorique, en sel éthéré de l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 1, 2, 2) :



Composé disodique. — Tétraméthylènetétracarboxylate d'éthyle (1, 1, 2, 2).

L'acide libre s'obtient facilement par l'hydrolyse et, étant chauffé à 180°, se scinde en acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2) et 2 molécules CO^2 :



Acide tétraméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2). — Acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2).

Je donne plus bas quelques détails de cette réaction, vu qu'elle présente un intérêt spécial.

Butane-ω²ω²-tétracarboxylate d'éthyle.

$$(COOC^2H^5)^2CH.CH^2.CH^2.CH(COOC^2H^5)^2.$$

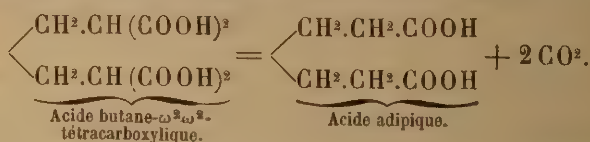
Pour obtenir cette substance qui constitue le point de départ des synthèses suivantes, le produit brut de l'action du bromure d'éthylène sur le malonate d'éthyle (1) est soumis à une distillation avec de la vapeur jusqu'à ce que des gouttes huileuses aient cessé de se former dans le condenseur. De cette façon, la totalité de triméthylènedicarboxylate d'éthyle et une portion inaltérée de bromure d'éthylène et de malonate d'éthyle est entraînée par la vapeur dans le condenseur, et il reste dans la cornue une huile épaisse jaunâtre qui peut être facilement séparée du liquide aqueux par extraction avec de l'éther. Desséché sur du chlorure de calcium et débarrassé de l'éther, le butanetétracarboxylate d'éthyle brut présente une huile jaunâtre qui est purifiée par distillation fractionnée sous pression diminuée. D'abord, l'huile passe tout entière entre 250° et 290° : mais après plusieurs fractionnements, une huile incolore est obtenue bouillant constamment entre 275° et 280°. Elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

0 gr. 1620 de substance ont donné 0 gr. 1118 H^2O et 0 gr. 3280 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $C^{16}H^{26}O^8$.
C.	55.22 pour 100.	55.49 pour 100.
H.	7.66 —	7.51 —
O.	37.12 —	36.99 —

Le butane-ω²ω²-tétracarboxylate d'éthyle est une huile épaisse et incolore à faible odeur. Elle ne se solidifie pas à 0°. Le rendement obtenu par la méthode ci-dessus est très peu considérable et excède rarement 10 grammes pour 300 grammes de malonate d'éthyle employé.

Afin de prouver que ce sel éthéré a réellement la constitution qui lui est attribuée plus haut, il a été converti par l'hydrolyse en acide butanetétracarboxylique. Chauffé à 200°, ce dernier se décompose en acide adipique et 2 molécules CO^2 :

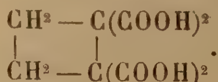


$$\left\langle\begin{matrix}CH^2.CH(COOH)^2\\CH^2.CH(COOH)^2\end{matrix}\right. = \left\langle\begin{matrix}CH^2.CH^2.COOH\\CH^2.CH^2.COOH\end{matrix}\right. + 2\,CO^2.$$

Acide butane-ω²ω²-tétracarboxylique. — Acide adipique.

Cette décomposition fournit une preuve directe en faveur de la constitution de l'acide butanetétracarboxylique indiquée plus haut.

Acide tétraméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2).



$$\begin{matrix}CH^2 - C(COOH)^2\\ | \qquad\quad |\\ CH^2 - C(COOH)^2\end{matrix}.$$

Lorsqu'une solution éthérée de butanetétracarboxylate d'éthyle (1 mol.) est mélangée avec une solution éhérée d'éthylate sodique (2 mol.) et que le tout est abandonné pendant un certain temps, le composé disodique du sel éthéré est précipité à l'état de flocons incolores. Recueillis et lavés avec un mélange d'alcool et d'éther, ceux-ci ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0 gr. 2221 de substance ont donné 0 gr. 0778 Na^2SO^4.

	Trouvé.	Théorie. $(COOC^2H^5)^2CNa.CH^2.CH^2.CNa(COOC^2H^5)$.
Na. . . .	11.35 pour 100.	11,79 pour 100.

(1) Obtenu comme il a été décrit plus haut.

Le composé disodique est parfaitement stable et se dissout dans l'eau en formant une solution claire qui se décompose pourtant, étant abandonnée ou additionnée d'acide, et il se sépare une huile, probablement du butanetétracarboxylate d'éthyle inaltéré.

Traité par le brome, ce composé disodique se convertit en tétraméthylènetétracarboxylate d'éthyle. Cette synthèse de la chaîne de tétraméthylène est réalisée ainsi qu'il suit :

21 grammes de butanetétracarboxylate d'éthyle pur sont dissous dans 100 grammes environ d'éther anhydre pur et mélangés avec une solution éthérée d'éthylate sodique contenant 3 grammes de sodium. Le tout est abandonné pendant cinq minutes pour assurer la précipitation complète du composé sodique. 10 grammes de brome pur sont alors ajoutés lentement au liquide à l'aide d'un entonnoir, et le tout est bien agité et refroidi pendant l'opération. En venant en contact avec le composé sodique, chaque goutte de brome se décolore instantanément ; mais les dernières gouttes de brome produisent une coloration jaunâtre, ce qui prouve que la réaction est terminée. Après avoir abandonné pendant une heure, on ajoute de l'eau, on sépare la solution éthérée de la couche aqueuse, on lave avec de l'eau et une solution de carbonate de soude, et on fait sécher sur du chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther, on obtient le tétraméthylènetétracarboxylate d'éthyle brut à l'état d'une huile incolore et épaisse qui, sans être purifiée ultérieurement, peut être employée pour préparer de l'acide tétraméthylènetétracarboxylique libre.

On procède de la manière suivante :

Le sel éthéré brut est mélangé avec une solution de 16 grammes de potasse pure, dissoute dans une petite quantité d'alcool, et bouilli pendant huit heures environ. On ajoute de l'eau et on évapore presque à siccité au bain-marie afin de séparer l'alcool aussi complètement que possible. Le résidu est dissous dans l'eau, neutralisé par l'acide acétique et précipité à l'état de sel plombique par addition d'acétate de plomb. Le précipité blanc ainsi obtenu est lavé soigneusement avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il devienne presque exempt de matière inorganique soluble, mis en suspens dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après la séparation du précipité de sulfure de plomb, la portion filtrée est abandonnée à l'évaporation dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique et laisse une huile incolore qui, au bout d'un certain temps, se prend en cristaux. Ceux-ci sont exposés sur des plaques poreuses, lavés avec de la benzine et desséchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

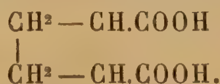
Les résultats suivants ont été obtenus à l'analyse de ces cristaux :

0 gr. 0675 de substance ont donné 0 gr. 0231 H^2O et 0 gr. 1015 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $C^4H^4(\overline{COOH})^4$.
C.	41.01 pour 100.	41.38 pour 100.
H.	3.78 —	3.45 —
O.	55.21 —	55.17 —

L'acide tétraméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2) est une masse cristalline incolore qui fond de 145° à 150° en se décomposant en même temps en acide tétraméthylènedicarboxylique (1,2) et acide carbonique. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et moins soluble dans la benzine et le pétrole léger. La solution aqueuse a une réaction fortement acide.

Acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2).



$$\begin{array}{l} CH^2-CH.COOH \\ | \\ CH^2-CH.COOH. \end{array}$$

Chauffé à une température inférieure de plusieurs degrés à son point d'ébullition, l'acide tétraméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2) se décompose rapidement en acide

tétraméthylènedicarboxylique (1, 2) et acide carbonique. Pendant cette réaction, une légère décomposition d'un autre ordre semble pourtant avoir lieu, la masse résultant de cette opération prenant d'ordinaire un aspect quelque peu brunâtre. J'ai pensé qu'en chauffant à la température exigée une solution de l'acide au lieu de la substance sèche, on pourrait éviter cette décomposition secondaire et obtenir un produit plus pur. Dans ce but, une solution bien concentrée d'acide tétracarboxylique a été chauffée dans un tube fermé pendant deux jours à 180-200°. En ouvrant le tube, on a pu apprécier une pression considérable due à l'acide carbonique. Afin d'isoler le nouvel acide, la solution aqueuse, qui était à peu près incolore, a été évaporée au bain-marie à une consistance sirupeuse. Mais le liquide n'a manifesté aucune tendance à cristalliser, même après avoir été abandonné pendant longtemps dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique.

J'ai avisé alors à la méthode suivante pour purifier le produit, méthode qui donne de très bons résultats :

Le produit brut est dissous dans trois fois son poids d'alcool absolu et saturé par l'acide chlorhydrique. Après avoir abandonnné pendant plusieurs heures, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther les gouttes huileuses qui se séparent du liquide. La solution éthérée, bien lavée avec de l'eau et une solution étendue de carbonate de soude, est distillée au bain-marie et le sel éthéré de l'acide tétraméthylènedicarboxylique s'obtient à l'état d'une huile jaunâtre. Celle-ci est d'abord distillée sous pression diminuée (100 millimètres) et ensuite fractionnée sous pression normale. Par ce traitement on obtient une huile incolore bouillant de 238 à 242° (pression = 120 millimètres). L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1711 de substance ont donné 0 gr. 1290 H^2O et 0 gr. 3754 CO^2.

	Trouvé.	Théorie. $C^4H^6(COOC^2H^5)^2$
C.	59.83 pour 100.	60.00 pour 100.
H.	8.38 —	8.00 —
O.	31.79 —	32.00 —

Le tétraméthylènedicarboxylate (1, 2) d'éthyle est une huile incolore à faible odeur. bouillant de 238 à 242°. Il est isomérique avec le tétraméthylènedicarboxylate (1,1) d'éthyle qui bout pourtant à une température moins élevée, savoir 223°.

Afin d'obtenir l'acide libre, le sel éthéré a été bouilli pendant trois heures avec un excès de potasse alcoolique, le produit a été étendu d'eau, évaporé au bain-marie pour chasser l'alcool et acidifié par l'acide sulfurique étendu. La solution a été épuisée à plusieurs reprises par l'éther, la solution éthérée desséchée sur du chlorure de calcium et l'éther chassé. Une masse cristalline incolore a été obtenue, composée d'acide tétraméthylènedicarboxylique (1,2) à peu près pur. La masse a été encore une fois dissoute dans une petite quantité d'eau, filtrée et abandonnée à l'évaporation dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique.

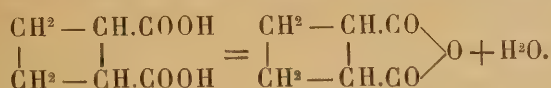
Par cette voie, des cristaux incolores ont été obtenus qui, desséchés à 120°, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I. 0 gr. 1108 de substance ont donné 0 gr. 0570 H^2O et 0 gr. 2016 CO^2.
II. 0 gr. 1477 de substance ont donné 0 gr. 0797 H^2O et 0 gr. 2689 CO^2.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie. $C^4H^6(COOH)^2$.
C	49.62	49.65 pour 100.	50.00 pour 100.
H	5.70	5.99 —	5.56 —
O	44.68	44.36 —	44.44 —

L'acide triméthylènedicarboxylique (1, 2) fond à 130°. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau et peu soluble dans le pétrole léger et la benzine. Il est isomérique

avec l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1,1), (p. 675), qui fond de 154 à 156°. La différence qui existe entre ces deux acides se manifeste surtout dans leur comportement à l'échauffement. L'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 1) se décompose au-dessous de 170° en acide tétraméthylènemonocarboxylique et acide carbonique, tandis que l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2) ne se modifie pas à cette température, et, à la température de 300°, il se transforme en son anhydride, suivant l'équation :



L'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2) est aussi isomérique avec l'acide éthylfumarique, l'acide diacrylique, l'acide tétrylènedicarboxylique, etc. Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde facilement avec formation d'acide oxalique.

[L'auteur a préparé les sels argentique, barytique et ammonique de cet acide.]

Anhydride de l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2).

Chauffé à la température de 300° pendant une demi-heure, l'acide tétraméthylènedicarboxylique (1,2) se transforme complètement en son anhydride. A la distillation du produit, une huile incolore est obtenue qui se solidifie par le refroidissement en une masse solide et cristalline composée de l'anhydride à peu près pur. Réduite en poudre, lavée avec une petite quantité d'éther et desséchée dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique, la substance a donné à l'analyse les résultats suivants :

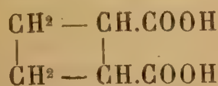
0 gr. 1206 de substance ont donné 0 gr. 0552 H^2O et 0 gr. 2531 CO^2.

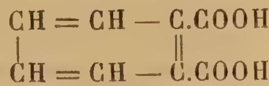
	Trouvé.	Théorie. $C^4H^6 = C^2O^3$.
C.	57.23 pour 100.	57.14 pour 100.
H.	5.08 —	4.76 —
O.	37.68 —	38.10 —

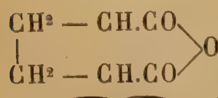
L'anhydride bout de 76 à 78°. Il est facilement soluble dans l'alcool et moins soluble dans l'éther et la benzine. En contact avec l'eau, il ne se décompose que très lentement aux températures ordinaires ; mais, par l'ébullition, il se transforme très rapidement en acide tétraméthylènedicarboxylique.

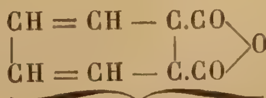
Lorsque l'anhydride est chauffé avec du résorcinol pendant quelque temps à la température de 250°, il se forme une masse rougeâtre qui, dissoute dans l'eau et traitée par l'ammoniaque, donne d'une façon très caractéristique la réaction de la fluorescéine.

L'acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2) et son anhydride offrent un intérêt spécial en tant que dérivés du tétraméthylène qui correspondent, dans la série aromatique, à l'acide phtalique et son anhydride :


Acide triméthylènedicarboxylique (1, 2).


Acide phtalique.

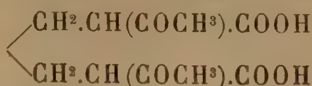

Anhydride.


Anhydride phtalique.

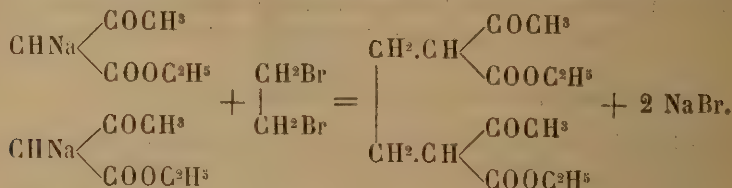
En comparant les deux séries de composés, on trouve une ressemblance marquée entre leurs propriétés.

III

ACIDE DIACÉTHYLTÉTRAMÉTHYLÈNEDICARBOXYLIQUE (1, 2, 1, 2).

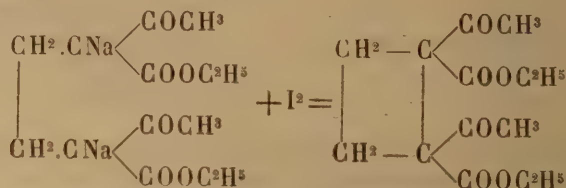


Lorsque le sodacétoacétate d'éthyle est traité par le bromure d'éthylène, il se forme de l'acétyltriméthylènecarboxylate d'éthyle. Mais à côté de ce sel éthéré une autre substance peut être isolée, correspondant au butane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate et résultant de la réaction entre 2 molécules de sodacétoacétate d'éthyle et 1 molécule de bromure d'éthylène :



J'ai étudié en commun avec M. Obremsky les propriétés de ce corps qui a reçu le nom de diacethyladipate éthylique, et les résultats de cette étude seront l'objet d'une autre communication.

Lorsque cette substance est traitée par l'éthylate sodique, il se forme un composé disodique, lequel, par l'addition d'iode, se transforme en diacétyltétraméthylènedicarboxylate d'éthyle, suivant l'équation :



Par l'hydrolyse, ce sel éthéré peut facilement être converti en acide diacétyltétraméthylènedicarboxylique qui forme une belle masse cristalline fondant à 210°. Cette synthèse est réalisée comme il suit :

On dissout du diacétyladipate éthylique pur dans de l'éther et on ajoute une quantité calculée de sel éthéré d'éthylate sodique. Le composé sodique étant complètement formé, on ajoute une quantité calculée d'iode dissous dans de l'éther, en refroidissant le tout pendant l'opération. D'abord la coloration de l'iode disparaît instantanément; mais après que les deux tiers environ de l'iode ont été ajoutés, la réaction devient plus lente et il arrive très rarement que la solution d'iode tout entière soit décolorée.

Pour isoler le produit de la réaction, on ajoute de l'eau et une quantité d'acide sulfureux suffisante pour décolorer complètement le liquide. On sépare la solution éthérée de la couche aqueuse, on lave avec de l'eau, on fait sécher sur du chlorure de calcium et l'on chasse l'éther par distillation. L'huile obtenue, sans être purifiée ultérieurement, est transformée par l'hydrolyse en acide libre. Dans ce but, l'huile brute est bouillie pendant trois heures environ avec un excès d'une solution modérément concentrée de potasse alcoolique, le produit évaporé à siccité au bain-marie et le résidu dissous dans l'eau. Acidifiée par l'acide sulfurique étendu, la solution laisse déposer une masse goudronneuse impossible à purifier. Pour parer à cet inconvénient, la solution alcaline brune, obtenue par l'hydrolyse avec la potasse, est neutralisée avec de l'acide sulfurique étendu, bouillie avec du charbon animal fraîchement calciné et filtrée. La portion filtrée, qui a encore une coloration quelque peu foncée, est acidifiée par l'acide sulfu-

rique étendu et bien agité dans un flacon fermé à la température du 40° à 50°. Par ce traitement, la matière résineuse se sépare en laissant une solution à peu près incolore d'acide diacétyltétraméthylènedicarboxylique. En exécutant cette opération, il est nécessaire d'introduire une quantité d'eau qui suffise pour dissoudre l'acide formé; mais il faut éviter un excès d'eau, vu qu'il détermine la formation d'un produit moins pur. Pour tirer l'acide de cette solution, le liquide filtré est agité à quatre ou cinq reprises avec de l'éther et la solution éthérée est bien desséchée sur du chlorure de calcium. L'éther séparé, l'acide se prend en une croûte solide jaunâtre et s'obtient facilement à l'état pur par recristallisation dans l'eau.

L'acide diacétyltétramétylènedicarboxylique (1, 2, 1, 2), cristallise dans l'eau en plaques brillantes et incolores contenant 2 molécules d'eau.

Analyse :

I. 0 gr. 1509 de substance ont donné 0 gr. 0853 H^2O et 0 gr. 2520 CO^2.
II. 0 gr. 3015 de substance desséchés à 80°-90° ont perdu 0 gr. 0406 H^2O.
III. 0 gr. 3664 de substance desséchés à 100°-110° ont perdu 0 gr. 0498 H^2O.

	Trouvé. I.	II.	III.	Théorie. $C^4H^4(C^2H^3O)^2(COOH)^2 + 2H^2O$.
C. . . .	45.54	—	—	45.45 pour 100.
H. . . .	6.28	—	—	6.06 —
O. . . .	—	—	—	34.86 —
H^2O . .	—	13.46	13.59	13.63 —

Les cristaux perdent lentement leur eau de cristallisation, étant placés dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique; ils la perdent plus rapidement à la température de 80°, en devenant en même temps opaques. L'analyse de la substance sèche cristallisée une fois dans l'éther a donné les résultats suivants :

0 gr. 1740 de substance ont donné 0 gr. 3335 CO^2 et 0 gr. 0874 H^2O.

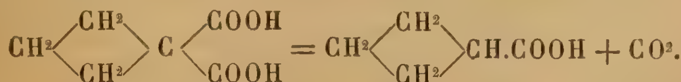
	Trouvé.	Théorie. $C^{10}H^{12}O^6$.
C.	52.27 pour 100.	52.63 pour 100.
H.	5.58 —	5.26 —
O.	42.15 —	42.11 —

L'acide diacétyltétraméthylènedicarboxylique fond vers 210°, en se décomposant en même temps en acide carbonique et des huiles à point d'ébullition élevé et à odeur désagréable. Ces huiles n'ont pas encore été examinées. L'acide est aisément soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et l'eau chaude, mais peu soluble dans la benzine, le pétrole léger, le chloroforme et l'eau froide.

IV

DITÉTRAMÉTYLÈNEKÉTONE ET TÉTRAMÉTHYLÈNEKÉTONE (1).

Ainsi que nous l'avons vu plus haut (p. 675), le tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle fournit par l'hydrolyse l'acide correspondant qui se scinde à la distillation en acide tétraméthylènemonocarboxylique et 1 molécule CO^2 :

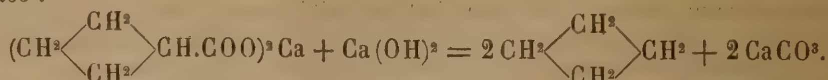


Pour mener cette recherche jusqu'au bout, c'est-à-dire pour obtenir le tétraméthylène,

(1) M. Perkin a exécuté cette partie de son travail en collaboration avec M. Colman.

il a fallu éliminer de l'acide tétraméthylènemonocarboxylique une autre molécule d'acide carbonique.

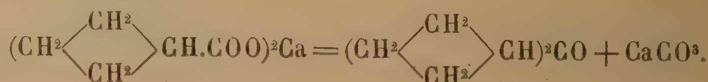
La première méthode qui se présente pour effectuer cette élimination est de soumettre à la distillation sèche le tétraméthylènemonocarboxylate de calcium avec de la chaux hydratée :



Nous avons étudié soigneusement cette réaction et trouvé, contre notre attente, qu'elle ne donne pas lieu à la formation du tétraméthylène. Mais l'examen des produits de la réaction nous a conduits à isoler des dérivés du tétraméthylène que nous croyons utile de décrire.

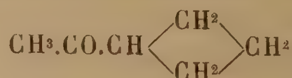
Lorsque le tétraméthylènemonocarboxylate de calcium est distillé avec de la chaux hydratée, il se dégage du gaz en même temps qu'il passe dans le condenseur une huile brune. Le gaz s'est trouvé être un mélange d'éthylène, d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone. Dans l'huile, nous avons trouvé deux nouvelles kétones, savoir : la ditétraméthylènekétone et la méthyltétraméthylènekétone.

La première de ces deux kétones s'est formée évidemment par la décomposition du sel calcique, suivant l'équation :



Cette réaction est exactement analogue avec celle qui donne lieu à la formation de la benzophénone par la distillation sèche du benzoate de calcium.

La seconde kétone :



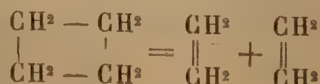
résulte apparemment d'une réaction beaucoup plus compliquée dans laquelle le groupe de tétraméthylène doit avoir été réduit d'une façon quelconque en méthyle.

[L'auteur décrit ici l'appareil employé par lui pour recueillir les produits de la distillation sèche du tétraméthylènemonocarboxylate de calcium et de la chaux hydratée.]

En faisant passer le gaz résultant de la distillation dans du brome, on voit son volume se réduire d'un tiers environ. En le faisant passer encore une fois dans du brome, on constate une légère absorption qui n'a plus lieu quand même on répète l'opération plusieurs fois.

Pour déterminer la nature du gaz absorbé par le brome, le contenu du tube qui renfermait un excès de brome a été traité par une solution de thiosulfate sodique jusqu'à ce qu'une huile lourde, presque incolore, soit restée. Celle-ci a été épuisée par l'éther, la solution éthérée desséchée sur du chlorure de calcium et l'éther chassé. 20 grammes d'une huile brunâtre ont été obtenus de cette façon. L'analyse a démontré que cette huile n'était autre chose que du bromure d'éthylène à peu près pur.

La formation de l'éthylène non accompagnée de celle des autres hydrocarbures non saturés, par la distillation sèche du tétraméthylènemonocarboxylate de calcium et de la chaux, est intéressante à ce point de vue que l'éthylène résulte probablement de la décomposition du tétraméthylène formé au début de la réaction :



Comme pendant la distillation, le gaz commence à se dégager longtemps avant que le tube contenant la substance distillée soit porté au rouge, il faut reconnaître que la décomposition du tétraméthylène a lieu à une température bien basse.

L'analyse de la portion du gaz non absorbé par le brome a démontré la présence de l'air, de l'hydrogène, du méthane et de l'oxyde de carbone, et n'a fourni aucune indication qui ait pu révéler la formation probable du tétraméthylène.

La nature du gaz résultant de la distillation étant établie, nous avons procédé à l'examen de l'huile.

Afin de séparer l'eau, l'huile a été dissoute dans une petite quantité d'éther, l'excès d'eau soutiré, et la solution éthérée desséchée sur du chlorure de calcium. Après avoir filtré et chassé l'éther, on a obtenu 20 grammes environ d'une huile brunâtre qui a été soumise à une distillation fractionnée et a fourni, entre 100° et 250°, une huile incolore. Par le refractionnement, une petite quantité d'une huile incolore a été obtenue sentant quelque peu le pétrole. Pendant la distillation, il a été constaté que le thermomètre s'arrêtait pendant quelque temps vers 135° et vers 200° degrés environ. C'est pour cela que deux fractions principales, 120° à 150° et 180° à 210°, ont été recueillies.

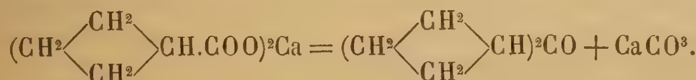
La fraction 180° à 210° a fourni après distillation réitérée une huile qui bouillait constamment entre 204° et 205°. L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1497 de substance ont donné 0 gr. 4283 CO^2 et 0 gr. 1394 H^2O.

II. — 0 gr. 1045 de substance ont donné 0 gr. 2290 CO^2 et 0 gr. 0980 H^2O.

	Trouvé. I	Trouvé. II		Théorie. $CH^2.CH.\overline{CO}.CH.CH^2$ / $CH^2.CH^2$ $CH^2.CH^2$
C......	78.03	78.03	pour 100.	78.26 pour 100.
H	10.34	10.42	—	10.14 —

Il paraît, par conséquent, que cette huile est la ditétraméthylènekétone résultant de la distillation sèche du tétraméthylènemonocarboxylate de calcium seul, suivant l'équation :



$$(CH^2{<}{}^{CH^2}_{CH^2}{>}CH.COO)^2Ca = (CH^2{<}{}^{CH^2}_{CH^2}{>}CH)^2CO + CaCO^3.$$

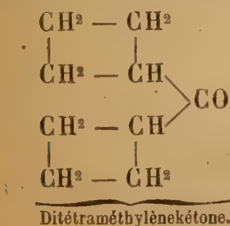
Cette kétone est une huile incolore bouillant de 204° à 205°. Elle se combine facilement avec le sulfite acide de soude en formant une belle masse cristalline blanche soluble dans l'eau et instantanément décomposable par les acides. La formation de cette combinaison est remarquable à ce point de vue que, d'ordinaire, ce ne sont que les kétones méthyliques qui se combinent avec le sulfite acide de soude.

La ditétraméthylènekétone est isomérique avec les substances suivantes :

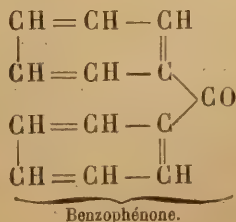
Phorone (point d'ébullition : 196°).
Isophorone (point d'ébullition : 208° à 212°).
Camphorphorone (point d'ébullition : 202° à 205°).
Diallylacétone (point d'ébullition : 175°).

Le brome agit facilement sur la tétraméthylènekétone, mais toujours avec dégagement d'acide bromhydrique, ce qui prouve que la kétone contient réellement deux chaînes de tétraméthylène et n'est pas un composé non saturé.

La ditétraméthylènekétone est le dérivé du tétraméthylène qui correspond, dans la série aromatique, à la benzophénone :



Ditétraméthylènekétone.



Benzophénone.

La fraction 120° à 150° a fourni, après une distillation fractionnée laborieuse, une huile qui bouillait de 136 à 137° et a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. — 0 gr. 1084 de substance ont donné 0 gr. 2888 CO^2 et 0 gr. 0981 H^2O.
II. — 0 gr. 1374 de substance ont donné 0 gr. 3661 CO^2 et 0 gr. 1262 H^2O.

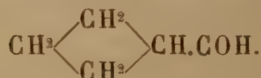
	Trouvé.		Théorie.	
	I	II	CH^2-CH^2 / $CH^2-CH.CO.CH^3$	CH^2-CH^2 / $CH^2-CH.COH$.
C.........	72.66	72.66	73.47	71.43
H.........	10.20	10.05	10.20	9.52

Bien que les données analytiques ne concordent pas complètement avec la théorie, il est hors de doute que cette substance est la tétraméthylènekétone ou l'acétyltétraméthylène.

La seule substance qui puisse avoir une constitution analogue est l'aldéhyde de tétraméthylène, et pour démontrer que la substance en question n'est pas l'aldéhyde de tétraméthylène, celui-ci a été préparé et examiné, comme on va le lire plus bas.

La tétraméthylènekétone se combine très facilement avec le sulfite acide de soude, avec formation d'une belle substance cristalline soluble dans l'eau.

Aldéhyde de tétraméthylène.



$$CH^2\left<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right>CH.COH.$$

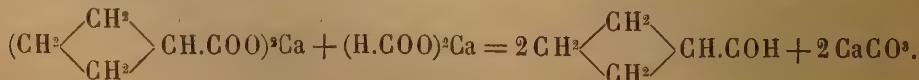
Pour préparer cette substance, des quantités égales de tétraméthylènemonocarboxylate de calcium et de formate de calcium ont été réduites en poudre, intimement mélangées et placées dans un tube à combustion uni avec un flacon entouré d'un mélange réfrigérant. Au commencement de la distillation, qui était accompagnée d'un dégagement de gaz, une huile légère a passé dans le flacon et, vers la fin de l'opération, une huile lourde brunâtre a été recueillie, qui était accompagnée d'épaisses fumées blanches.

Par le fractionnement, le produit a été séparé en deux portions, l'une bouillant entre 100° et 130°, et l'autre entre 130° et 230°. La fraction 100° à 130° a été bien agitée avec du sulfite acide de soude et, au bout de quelque temps, elle s'est solidifiée presque entièrement en une masse cristalline. Exprimée, desséchée sur des plaques poreuses et lavée avec une petite quantité d'alcool, celle-ci a fourni de beaux cristaux soyeux. Ces cristaux ont été ensuite dissous dans une petite quantité d'eau et mélangés avec un excès de carbonate acide de soude. Par ce traitement, l'aldéhyde a été précipité. Le précipité a été épuisé par l'éther et la solution éthérée desséchée rapidement sur du chlorure de calcium. L'éther chassé, l'huile obtenue a été soumise à une distillation fractionnée et a fourni une huile incolore possédant l'odeur caractéristique des aldéhydes et bouillant de 115° à 117°. L'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 1417 de substance ont donné 0 gr. 3696 CO^2 et 0 gr. 1256 H^2O.

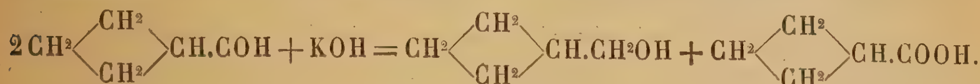
	Trouvé.	Théorie. $CH^2\left<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right>CH.COH.$
C.	71.13 pour 100.	71.43 pour 100.
H.	9.86 —	9.53 —

La réaction qui a donné lieu à la formation de l'aldéhyde de tétraméthylène peut être représentée par l'équation suivante :



$$\left(CH^2\left<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right>CH.COO\right)^2Ca + (H.COO)^2Ca = 2\,CH^2\left<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right>CH.COH + 2\,CaCO^3.$$

L'odeur de l'aldéhyde de tétraméthylène ressemble à celle de l'aldéhyde d'isobutyle. Il possède, en outre, toutes les propriétés particulières aux aldéhydes. Agité avec une solution de clorhydrate de rosaniline décolorée par l'anhydride sulfureux, il donne une coloration pourprée. Chauffé avec de la potasse caustique, il semble se comporter comme un aldéhyde aromatique plutôt qu'un aldéhyde gras; il se décompose avec formation d'un composé neutre et d'un acide huileux. Celui-ci possède l'odeur de l'acide tétraméthylènemonocarboxylique. La réaction qui a lieu dans ce cas est probablement celle-ci :

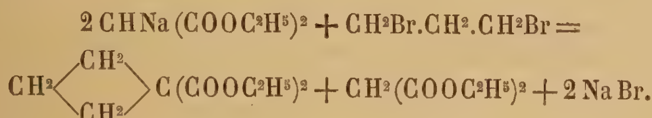


$$2\,CH^2\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle CH.COH + KOH = CH^2\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle CH.CH^2OH + CH^2\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle CH.COOH.$$

III

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU PENTAMÉTHYLÈNE.

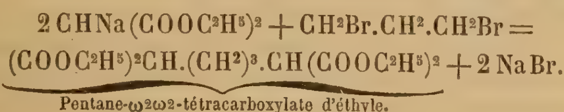
J'ai démontré plus haut que lorsque le composé sodique du malonate d'éthyle est traité par le bromure de triméthylène, il se forme du tétraméthylènedicarboxylate (1, 1) d'éthyle, suivant l'équation :



$$2\,CHNa(COOC^2H^5)^2 + CH^2Br.CH^2.CH^2Br = CH^2\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle C(COOC^2H^5)^2 + CH^2(COOC^2H^5)^2 + 2\,NaBr.$$

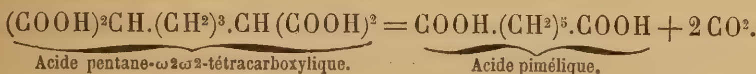
J'ai aussi mentionné que cette substance n'est pas le seul produit de la réaction, une huile à point d'ébullition élevé restant toujours dans la cornue après la distillation du tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle.

L'examen ultérieur de cette huile a démontré qu'elle est composée de pentane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle, qui est le produit de l'action directe de 1 molécule de bromure de triméthylène sur 2 molécules de composé sodique du malonate d'éthyle :



$$2\,CHNa(COOC^2H^5)^2 + CH^2Br.CH^2.CH^2Br = \underbrace{(COOC^2H^5)^2CH.(CH^2)^3.CH(COOC^2H^5)^2}_{\text{Pentane-}\omega2\omega2\text{-tétracarboxylate d'éthyle.}} + 2\,NaBr.$$

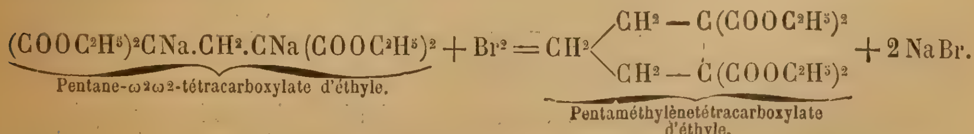
Cette substance est facilement convertie par l'hydrolyse en acide pentanetétracarboxylique libre qui, par l'échauffement à 200°, se décompose en acide pimélique normal et 2 molécules CO^2 :



$$\underbrace{(COOH)^2CH.(CH^2)^3.CH(COOH)^2}_{\text{Acide pentane-}\omega2\omega2\text{-tétracarboxylique.}} = \underbrace{COOH.(CH^2)^5.COOH}_{\text{Acide pimélique.}} + 2\,CO^2.$$

La formation de l'acide pimélique par cette simple décomposition prouve que le pentane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle doit avoir la constitution indiquée plus haut.

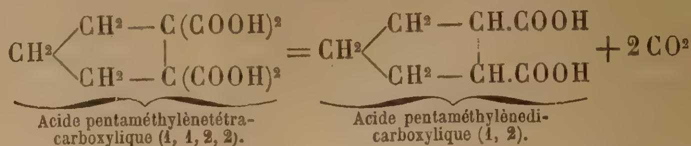
Lorsque cette substance est mélangée avec une dissolution de l'éthylate sodique dans l'éther, il se forme un composé disodique, lequel, traité par le brome, se convertit directement en pentaméthylènetétracarboxylate (1, 1, 2, 2) d'éthyle. Cette réaction a lieu suivant l'équation :



$$\underbrace{(COOC^2H^5)^2CNa.CH^2.CNa(COOC^2H^5)^2}_{\text{Pentane-}\omega2\omega2\text{-tétracarboxylate d'éthyle.}} + Br^2 = \underbrace{CH^2\langle{}^{CH^2-C(COOC^2H^5)^2}_{CH^2-C(COOC^2H^5)^2}}_{\text{Pentaméthylènetétracarboxylate d'éthyle.}} + 2\,NaBr.$$

Par l'hydrolyse, cette substance fournit l'acide pentaméthylènetétracarboxylique

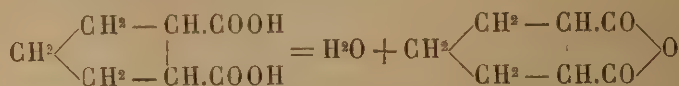
(1, 1, 2, 2), lequel, par l'échauffement à 200°, se décompose en acide pentaméthylènedicarboxylique et 2 molécules CO^2 :



$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-C(COOH)^2\\ |\\ CH^2-C(COOH)^2\end{matrix}\right. = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH.COOH\\ |\\ CH^2-CH.COOH\end{matrix}\right. + 2\,CO^2$$

Acide pentaméthylènetétracarboxylique (1, 1, 2, 2). — Acide pentaméthylènedicarboxylique (1, 2).

Cet acide est l'acide orthodicarboxylique du pentaméthylène et correspond à l'acide phtalique de la série benzenique. En conséquence, il se scinde facilement par l'échauffement en son anhydride et 1 molécule H^2O :



$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH.COOH\\ |\\ CH^2-CH.COOH\end{matrix}\right. = H^2O + CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH.CO\\ \\ CH^2-CH.CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Pentane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle.

$$(COOC^2H^5)^2CH.(CH^2)^3.CH(COOC^2H^5)^2.$$

La meilleure méthode pour obtenir cette substance est celle qui suit :

22 grammes de sodium sont dissous dans 250 grammes d'alcool absolu et additionnés, après refroidissement, d'un mélange de 150 grammes de malonate d'éthyle et de 96 grammes de bromure de triméthylène. La température du liquide ne doit pas excéder 30°. En abandonnant le mélange au repos, une réaction se produit qui est d'ordinaire accompagnée d'un dégagement de chaleur suffisante pour mettre en ébullition l'alcool. La réaction est terminée quand l'alcool cesse de bouillir. Par l'addition de plusieurs gouttes d'acide sulfurique étendu, une huile se précipite qui est épuisée par l'éther. L'éther est séparé et le résidu est soumis à une distillation rapide dans un courant de vapeur.

Par ce traitement, le bromure de triméthylène et le malonate d'éthyle inaltérés, aussi bien que le tétraméthylènedicarboxylate d'éthyle formé pendant la réaction, sont séparés du pentanetétracarboxylate d'éthyle qui reste à la fin de l'opération dans la cornue à l'état d'une masse huileuse épaisse. Celle-ci est épuisée par l'éther, la solution éthérée bien lavée avec une solution étendue de carbonate de soude, desséchée sur du chlorure de calcium, et l'éther chassé.

Le résidu, qui est une huile jaunâtre pesant d'ordinaire 70 grammes environ, est épuré ultérieurement par distillation fractionnée sous pression diminuée (100 millimètres). Pendant la première distillation, la presque totalité de la substance passe entre 220° et 300°; mais après refractionnement réitéré, une huile est obtenue qui bout constamment de 259° à 262° (pression = 100 millimètres). L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 1706 de substance ont donné 0 gr. 3529 CO^2 et 0 gr. 1200 H^2O.
II. — 0 gr. 1525 de substance ont donné 0 gr. 3166 CO^2 et 0 gr. 1068 H^2O.

	Trouvé.		Théorie.
	I	II	$(COOC^2H^5)^2CH.(CH^2)^3.CH(COOC^2H^5)^2$
C.............	56.42	56.62	56.67
H.............	7.81	7.78	7.78
O.............	35.77	35.60	35.55

Le pentane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle est une huile épaisse et incolore qui ne se solidifie pas à 0°. A l'état complètement pur, il peut être distillé sous pression ordinaire sans subir une décomposition appréciable.

Acide pentane-ω²ω²-tétracarboxylique et acide pimélique.

$$COOH.(CH^2)^5.COOH.$$

L'acide pentane-ω²ω²-tétracarboxylique a été obtenu de la manière suivante :

10 grammes de sel éthéré pur ont été mélangés avec une solution alcoolique de potasse (contenant 10 grammes KHO) et, la réaction ayant diminué de violence, le tout a été chauffé à l'ébullition, pendant six heures, dans un ballon muni d'un appareil à reflux. Pour isoler le produit de l'hydrolyse, on a ajouté de l'eau, et la solution claire a été évaporée presque à siccité au bain-marie. Le résidu a été mélangé avec un excès d'acide sulfurique étendu et épuisé au moins à vingt reprises par l'éther.

Desséchée sur du chlorure de calcium et évaporée, la solution éthérée a laissé déposer un acide huileux légèrement coloré en brun, qui était probablement l'acide pentane-tétracarboxylique, étant donné qu'il se décomposait facilement, par l'échauffement, en acide pimélique et deux molécules CO^2. Cette transformation s'effectue le plus complètement par l'échauffement de l'acide pentanetétracarboxylique dans un bain d'huile ou de métal à la température de 200°, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé, et par la dissolution ultérieure du résidu dans l'eau. La solution obtenue est séparée par filtration d'une petite quantité de substance résineuse qu'elle renferme et épuisée à cinq ou six reprises par l'éther. Desséchée et évaporée, la solution éthérée laisse déposer l'acide pimélique brut à l'état d'une huile presque incolore qui se solidifie à peu près entièrement, étant abandonnée pendant quelques jours dans le vide d un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique. La substance a été exposée sur des plaques poreuses et recristallisée dans l'eau.

Analyse :

0 gr. 1092 de substance ont donné 0 gr. 2100 CO^2 et 0 gr. 0730 H^2O.

	Trouvé.	Théorie. $COOH.(CH^2)^5.COOH$
C.	52.44 pour 100.	52.50 pour 100.
H.	7.50 —	7.52 —
O.	40.00 —	40.04 —

Cet acide fond de 100° à 102° et est indubitablement identique avec l'acide pimélique obtenu par Baeyer (1) à l'aide de la réduction de l'acide furonique par le phosphore et l'acide iodhydrique. Schorlemmer et Dale (2) ont préparé le même acide par l'oxydation de la suberone avec l'acide nitrique concentré.

Dérivé disodique de pentanetétracarboxylate d'éthyle.

$$(COOC^2H^5)^2CNa.(CH^2).CNa(COOC^2H^5)^2.$$

Lorsque le pentanetétracarboxylate d'éthyle

$$(COOC^2H^5)^2CH.(CH^2)^3.CH.(COOC^2H^5)^2.$$

est traité par un excès d'éthylate sodique, le sodium se substitue aux deux atomes d'hydrogène des groupes CH, en formant le composé disodique :

$$(COOC^2H^5)^2CNa.(CH^2)^3.CNa(COOC^2H^5)^2.$$

Afin de préparer cette substance pour l'analyse, une quantité déterminée de pentane-tétracarboxylate d'éthyle a été dissoute dans une petite quantité d'éther et mélangée avec une solution éthérée d'éthylate sodique (2 molécules). La solution claire commence tantôt à laisser déposer le composé disodique, et en peu de temps elle se remplit d'un précipité blanc et épais. Celui-ci est recueilli rapidement, lavé avec un mélange de

(1) *Berichte*, t. 10, p. 1358.
(2) *Liebig's Annalen*, t. 119, p. 147.

1 partie d'alcool et de 2 parties d'éther et desséché dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique.

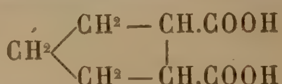
Analyse :

0 gr. 3754 de substance ont donné 0 gr. 1364 Na^2SO^4.

	Trouvé.	Théorie. $C^{17}H^{26}O^8Na^2$.
Na	11,76 pour 100.	11.38 pour 100.

Le composé disodique est une poudre blanche apparemment amorphe qui est très facilement soluble dans l'eau. Par l'addition d'un acide quelconque, il se décompose rapidement en laissant déposer une huile qui est probablement le pentanetétracarboxylate d'éthyle régénéré.

Acide pentaméthylènedicarboxylique (1, 2).



Lorsque le composé disodique du pentane-$\omega^2\omega^2$-tétracarboxylate d'éthyle est traité par le brome il se transforme en pentaméthylènetétracarboxylate d'éthyle avec un rendement théorique. Voici la meilleure méthode pour réaliser cette synthèse :

18 grammes de pentanetétracarboxylate d'éthyle sont dissous dans 50 grammes environ d'éther sec et additionnés d'une solution éthérée d'éthylate sodique contenant 2 gr. 8 de sodium, les deux liquides étant bien refroidis avant d'être mélangés.

Le liquide est abandonné pendant une minute pour qu'il laisse déposer le composé sodique, 8 grammes de brome sont ajoutés lentement au liquide et le mélange est agité et bien refroidi pendant l'opération. Aussitôt que le brome arrive en contact avec le composé sodique, sa coloration disparaît instantanément, mais les dernières gouttes de brome communiquent au liquide une coloration jaunâtre. Le brome tout entier étant ajouté, le liquide est abandonné pendant une heure, mélangé ensuite avec son volume d'eau et la couche éthérée est séparée de la solution aqueuse à l'aide d'un entonnoir diviseur.

Après lavage avec de l'eau et séparation de l'éther par distillation, une huile à peu près incolore est obtenue qui est le pentaméthylènetétracarboxylate d'éthyle brut. Ce sel éthéré est transformé par l'hydrolyse en l'acide libre, et celui-ci en acide pentaméthylènedicarboxylique (1, 2) qui, étant une substance bien cristallisable, peut être très facilement obtenu pour l'analyse à l'état pur. Pour effectuer cette transformation, le pentaméthylènetétracarboxylate d'éthyle brut est mélangé avec une solution de 15 grammes de potasse dans une petite quantité d'alcool et chauffé pendant six heures à l'ébullition au bain-marie. Le produit est dissous dans l'eau, chauffé pour chasser l'alcool, le résidu traité par un excès d'acide sulfurique étendu et épuisé au moins à 20 reprises par l'éther.

La solution éthérée est desséchée soigneusement sur du chlorure de calcium, filtrée et séparée de l'éther par distillation et laisse l'acide pentaméthylènetétracarboxylique brut à l'état d'un sirop épais brunâtre. Celui-ci est chauffé à 200°-220° jusqu'à ce que l'acide carbonique cesse de se dégager, ce qui arrive d'ordinaire au bout d'une demi-heure. L'acide pentaméthylènedicarboxylique brut ainsi obtenu peut être purifié par dissolution dans l'eau et décoloration par le charbon animal (1). Mais la méthode suivante donne de meilleurs résultats.

La substance brute est mélangée avec trois fois environ son volume d'alcool absolu, bien saturée par l'acide chlorhydrique et abandonnée pendant trois ou quatre heures. Après addition d'eau, le tout est épuisé par l'éther à deux ou trois reprises. La solution éthérée est bien lavée avec une solution étendue de carbonate de soude, desséchée sur du carbonate de potasse, et l'éther chassé. Le résidu est composé de pentaméthylènedicar-

(1) *Berichte*, t. 18, p. 3250.

boxylate d'éthyle brut qui est d'abord purifié par distillation sous pression diminuée (200 millimètres) et ensuite par distillation fractionnée sous pression ordinaire.

Après deux refractionnements, la plus grande partie de la substance distille entre 245° et 255°. Un échantillon de pentaméthylènedicarboxylate d'éthyle bouillant de 249° à 252° a donné à l'analyse les nombre suivants :

0 gr. 1370 de substance ont donné 0 gr. 3090 CO^2 et 0 gr. 1043 H^2O.

	Trouvé.	Théorie. $C^5H^8(\overline{COOC^2H^5})^2$.
C.	61.51 pour 100.	61.68 pour 100.
H.	8.46 —	8.41 —
O.	30.03 —	29.90 —

Le pentaméthylènedicarboxylate (1, 2) d'éthyle est une huile incolore à odeur fort désagréable.

Pour préparer l'acide pentaméthylènedicarboxylique, il n'est pas nécessaire d'employer le sel éthylique pur. La fraction 245° à 255° donne également de très bons résultats. L'hydrolyse est effectuée comme d'ordinaire, en faisant bouillir pendant trois heures, au bain-marie, le sel avec un léger excès de potasse alcoolique et en évaporant à siccité. Le résidu est dissous dans une petite quantité d'eau, acidifié avec de l'acide sulfurique étendu et abandonné dans un endroit froid pendant 24 heures.

Au bout de ce temps, l'acide cristallise à peu près entièrement en formant un gâteau dur au fond du vase. Le gâteau est recueilli, bien lavé avec de l'eau et recristallisé deux fois dans l'eau.

Analyse :

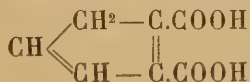
I. 0 gr. 1750 de substance ont donné 0 gr. 1004 H^2O et 0 gr. 2941 CO^2.
II. 0 gr. 1508 de substance ont donné 0 gr. 0874 H^2O et 0 gr. 4484 CO^2.
III. 0 gr. 2318 de substance ont donné 0 gr. 1330 H^2O et 0 gr. 4484 CO^2.

	Trouvé.			Théorie.
	I.	II.	III.	$C^5H^8(\overline{CO}OH)^2$
C. . . .	53.14	53.19	53.15	53.16
H. . . .	6.37	6.43	6.33	6.33
O. . . .	40.49	40.38	40.52	40.51

L'acide pentaméthylènedicarboxylique (1, 2) fond vers 100°. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'acétate d'éthyle et peu soluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine, le chloroforme et le pétrole léger.

[L'auteur a préparé les sels argentique, cuivrique, plombique et calcique de cet acide.]

Plusieurs expériences ont été faites en vue d'obtenir un composé de la formule :

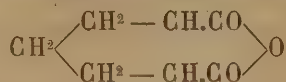


en éliminant 4 atomes d'hydrogène de l'acide pentaméthylènedicarboxylique. Mais toutes les tentatives ont échoué. Les agents oxydants scindent complètement cet acide avec formation d'acide oxalique.

Je croyais obtenir de meilleurs résultats par l'action du brome sur l'acide pentaméthylènedicarboxylique, surtout parce que des expériences analogues ont été effectuées par Hofmann, qui a réussi à transformer la pipéridine en pyridine. Dans la première de mes expériences, 1 gramme d'acide pentaméthylènedicarboxylique pur a été chauffé à 100° dans un tube fermé avec 2 grammes de brome pendant deux heures. Aucune modification de l'acide n'a pu être appréciée au bout de ce temps. Mais par l'échauffement à 180° pendant 4 heures, l'acide a été complètement décomposé, une quantité considérable d'acide bromydrique s'étant formée en même temps qu'une masse de charbon est restée dans le tube. Dans la seconde expérience, les conditions ont été les mêmes,

sauf que l'acide a été dissous dans une petite quantité d'eau. Dans ce cas, l'acide n'a aussi été décomposé qu'à une température relativement élevée.

Anhydride de l'acide pentaméthylènedicarboxylique (1,2).



L'acide pentaméthylène est une combinaison extrêmement stable qui, chauffée rapidement, peut même distiller en petite quantité sans se décomposer. Mais, exposé à une température de 300°, il perd graduellement de son eau et se transforme finalement en son anhydride. Pour préparer celui-ci, 2 grammes d'acide pur ont été chauffés dans une très petite cornue à 300° pendant une demi-heure et le produit distillé aussi rapidement que possible sur un feu nu. Une huile à peu près incolore s'est condensée dans le col de la cornue qui s'est prise en refroidissant, en une masse cristalline dure. Celle-ci a été broyée dans un mortier d'agate, lavée avec de petites quantités d éther et desséchée d'abord sur une plaque poreuse, et puis dans le vide d'un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique.

Analyse :

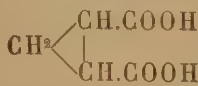
I. 0 gr. 1566 de substance ont donné 0 gr. 0809 H^2O et 0 gr. 3438 CO^2.
II. 0 gr. 1700 de substance ont donné 0 gr. 0871 H^2O et 0 gr. 3716 CO^2.

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	$C^7H^8O^3$.
C.	59.83	59.61	60.00
H.	5.73	5.69	5.71
O.	34.44	34.70	34.29

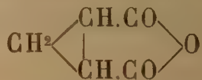
L'anhydride de l'acide pentaméthylènedicarboxylique ainsi préparé fond de 64° à 67°. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et l'alcool, mais peu soluble dans le pétrole léger et le sulfure de carbone. Il est presque insoluble à la température ordinaire dans une solution de carbonate de soude, mais par l'échauffement, il se transforme plus rapidement en l'acide.

Chauffé avec du résorcinol et quelques gouttes d'acide sulfurique et traité ensuite par l'ammoniaque, l'anhydride forme une belle solution fluorescente.

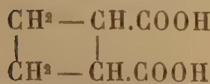
L'acide pentamétylènedicarboxylique et son anhydride forment le troisième membre de la série d'acides orthodicarboxyliques des chaînes fermées de carbone, série d'acides obtenne à l'aide de la synthèse :



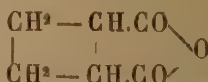
Acide triméthylènedicarboxylique (1, 2).
Point de fusion : 137°.



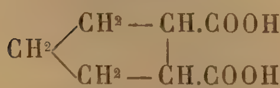
Anhydride.
Point de fusion : 57°



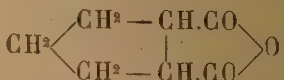
Acide tétraméthylènedicarboxylique (1, 2).
Point de fusion : 130°.



Anhydride.
Point de fusion : 76° à 78°.



Acide pentaméthylènedicarboxylique (1, 2).
Point de fusion : 160°.



Anhydride.
Point de fusion : 64° à 67°.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLORISATION ROTATOIRE DANS LA LUMIÈRE PARALLÈLE

Par M. G. Quesneville, Docteur ès sciences.

Modifications à apporter aux formules de Biot et conséquences.

Rappelons d'abord ce qui est aujourd'hui admis par tous les physiciens, conformément aux recherches d'Arago et de Biot.

Arago a défini nettement l'action exercée sur la lumière blanche polarisée par le quartz, en disant : « que chacun des rayons simples qui composent le faisceau incident « reste polarisé, mais que son plan de polarisation a éprouvé une rotation qui est diffé- « rente pour chaque couleur.

« L'analyseur, a-t-il ajouté, donne deux images ordinaire et extraordinaire, toutes « deux colorées de teintes complémentaires très vives. »

Quand on fait varier l'angle formé par la section principale de l'analyseur avec le plan primitif de polarisation, chaque image passe par une série de teintes qui varient d'une manière continue.

Ces teintes se reproduisent lorsque l'on fait tourner l'analyseur de 180°, et les couleurs des deux images s'échangent par une rotation de 90°.

Biot a défini analytiquement la teinte des deux images colorées par les formules :

$$O = R\cos^2(\alpha - eA_1) + O\cos^2(\alpha - eA_2) + \ldots\ldots + V\cos^2(\alpha - eA_7),$$
$$E = R\sin^2(\alpha - eA_1) + O\sin^2(\alpha - eA_2) + \ldots\ldots + V\sin^2(\alpha - eA_7).$$

$eA_1, eA_2, \ldots\ldots$ étant les déviations moyennes de chaque couleur simple, α l'angle que font les deux sections principales du polariseur et de l'analyseur ; $\alpha - eA_1, \alpha - eA_2, \ldots\ldots$ les angles de l'analyseur avec chacun des plans de polarisation. Biot a vérifié sa formule en calculant au moyen du cercle de Newton, les valeurs de E quand $\alpha = 0$.

Enfin Broch, Wiedmann, etc..., recevant la lumière qui sort de l'analyseur sur un prisme conformément à la méthode indiquée par MM. Foucault et Fizeau, rapportèrent les bandes noires que l'on observe dans ces conditions aux raies noires du spectre, comme vérification de la loi approchée de Biot qui lie la rotation du plan de polarisation au carré de la longueur d'onde. Il en résultait qu'ils ont admis ce qui est partout enseigné : que ces bandes noires qui sillonnent le spectre indiquent simplement l'absence de couleurs dans l'analyseur, ainsi du reste que la formule de Biot, puisque pour $\alpha = eA_1$, le rouge disparaît ; mais ils n'ont vu aucune relation entre ces raies noires et la coloration donnée par la formule de Biot.

Enfin pour expliquer la coloration on enseigne ceci : « Les images ordinaire et extra- « ordinaire sont formées par la superposition des images ordinaire et extraordinaire de « chaque lumière simple, et celles-ci étant inégales, celles-là seront colorées. »

Le but de ce travail est de présenter la formule de Biot sous une autre forme, de manière à expliquer un certain nombre de phénomènes que cette formule ainsi écrite ne peut prévoir.

Ainsi la formule de Biot semble expliquer le phénomène des couleurs complémentaires d'Arago ; or elle ne permet pas de prévoir ce qui se passe quand les lames sont peu épaisses (1). Dans ce cas, en effet, l'image extraordinaire est seule colorée et l'image ordinaire paraît blanche.

(1) Nous n'avons pas ici en vue les lames minces proprement dites, qui ne présentent plus que le phénomène du pouvoir rotatoire.

La formule de Biot fait connaître la couleur qui *disparaît* pour une certaine rotation de l'analyseur. Elle est impuissante à faire présumer la coloration que l'on observe dans l'analyseur, puisque pour déterminer cette coloration il faudrait faire la somme de tous les termes qui restent dans la formule de Biot.

Enfin Biot a observé que pour la teinte sensible, il existe un minimum d'éclairement. Or sa formule ne peut permettre de le prévoir, ni de calculer l'angle dont il faut tourner l'analyseur pour arriver à ce minimum d'éclairement.

Considérations sur la lumière blanche.

Nous considérerons la lumière blanche qui se compose de toutes les couleurs du spectre comme formée d'une somme de couleurs complémentaires prises deux à deux, en nous en tenant, bien entendu, à la partie visible du spectre.

C'est dans ces conditions qu'Helmoltz s'est placé dans ses recherches sur les couleurs complémentaires, dans lesquelles il a déterminé les couleurs qui, prises deux à deux, donnent *l'impression du blanc*. Il a reconnu qu'il existe une infinité de groupes binaires qui combinés en proportions convenables forment du blanc parfait.

Voici le résultat des observations d'Helmoltz :

Longueurs d'onde :	656 et 492	donnent du blanc.
—	608 et 490	—
—	586 et 486	—
—	574 et 483	—
—	568 et 465	—
—	565 et 462	—
—	564 et 433	—

Or nous pouvons réunir ces observations dans une formule hyperbolique (1) telle que

$$x + y - \frac{xy}{528} = 533{,}7.$$

En effet, on obtient pour le second nombre en mettant dans le premier pour x et y les nombres ci-dessus de Helmotz trouvés par expérience,

537, 534, 533. . . . . . 534, moyenne : 533,7.

La propriété qu'ont les couleurs complémentaires de donner l'impression du blanc sur la rétine, la relation qui lie les longueurs d'onde de deux telles couleurs comme nous venons de l'indiquer, nous a amené à admettre que ces couleurs ne marchaient pas indépendamment les unes des autres, qu'il existait entre elles une certaine solidarité. Sans aller jusqu'à admettre une interférence possible entre deux couleurs complémentaires, nous admettrons que les phénomènes que l'on observe dans la lumière blanche totale polarisée, sont la répétition de ce que l'on aurait avec une lumière blanche partielle polarisée, c'est-à-dire celle formée par deux pinceaux en proportions convenables de couleurs complémentaires.

Soient donc :

$$\alpha \sin \varpi \frac{t}{T}, \qquad \alpha' \sin 2\varpi \frac{t}{T'}$$

les mouvements vibratoires moyens de deux tels pinceaux de couleurs complémentaires. L'intensité totale, si l'on n'admet aucune interférence, sera :

$$I = \alpha^2 + \alpha'^2 = i_\lambda + i_{\lambda'}.$$

En se reportant aux expériences de Helmoltz, on verra que les pinceaux de couleurs complémentaires ont été pris d'épaisseur telle que leurs intensités respectives, mesurées par le procédé de Rumford, fussent les mêmes, savoir : $i_\lambda = i_{\lambda'}$.

(1) Von Bezold, *Ann. de Poggendorff*, t. 104, p. 93 et 121.

Si ces deux rayons de couleurs complémentaires pénètrent dans un quartz taillé perpendiculairement à l'axe, on aura dans l'analyseur, d'après la théorie de Fresnel, pour les mouvements vibratoires,

$$\alpha \sin\left(\varpi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}-s\right)\sin 2\varpi\left(\frac{t}{T}+\frac{\gamma+\delta}{\lambda}\right), \qquad \alpha' \sin\left(\varpi\frac{\gamma'-\delta'}{\lambda'}-s\right)\sin 2\varpi\left(\frac{t}{T'}+\frac{\gamma'+\delta'}{\lambda'}\right)$$

s désignant la section principale de l'analyseur avec le plan primitif de polarisation, γ, δ, γ' δ' ayant le sens ordinaire des épaisseurs d'air.

Par suite, l'intensité des images ordinaire et extraordinaire, lorsque la lumière blanche polarisée est réduite à deux pinceaux de couleurs complémentaires, sera

$$E = i_\lambda \sin^2\left(\varpi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}-s\right)+i_{\lambda'}\sin^2\left(\varpi\frac{\gamma'-\delta'}{\lambda}-s\right)$$

$$O = i_\lambda \cos^2\left(\varpi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}-s\right)+i_{\lambda'}\cos^2\left(\varpi\frac{\gamma'-\delta'}{\lambda'}-s\right).$$

Ce sont les formules de Biot réduites à deux couleurs λ, λ', avec cette différence que dans les formules de Biot les couleurs sont les valeurs moyennes des sept couleurs du spectre, et qu'ici ce seront un nombre infini de groupes binaires de couleurs, que Helmoltz a prouvé exister dans la lumière blanche et que nous avons montrées liées par la formule que von Bezold a tirée des expériences de Helmoltz.

Posons :

$$s = \varpi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}+\alpha, \qquad \varpi\frac{\gamma'-\delta'}{\lambda'}-\varpi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}=\delta,$$

les formules précédentes s'écriront dans la lumière blanche totale formée des parties visibles du spectre :

(1)
$$E = \Sigma\left[i_\lambda \sin^2\alpha + i_{\lambda'}\sin^2(\delta-\alpha)\right]$$
$$O = \Sigma\left[i_\lambda \cos^2\alpha + i_{\lambda'}\cos^2(\delta-\alpha)\right].$$

Telles sont les formules que nous substituerons à celles de Biot et qui sont, comme on sait :

$$E = R\sin^2(\rho_r - s) + \dots\dots + V\sin^2(\rho_v - s)$$
$$O = R\cos^2(\rho_r - s) + \dots\dots + V\cos^2(\rho_v - s).$$

Ces formules de Biot sont purement expérimentales, puisque les intensités représentées par les grandes lettres R,.... V, sont des intensités moyennes de tous les rayons ayant sensiblement la même couleur et qu'il en est ainsi des rotations ρ_r,..... ρ_v. Nos formules présentent donc plus de généralité que celles de Biot.

Si l'on remarque les égalités suivantes :

$$i_\lambda \sin^2\alpha + i_{\lambda'}\sin^2(\delta-\alpha) = i_\lambda\left[\sin^2(\delta-\alpha)+\sin^2\alpha\right]+(i_{\lambda'}-i_\lambda)\sin^2(\delta-\alpha)$$
$$= i_{\lambda'}\left[\sin^2(\delta-\alpha)+\sin^2\alpha\right]-(i_{\lambda'}-i_\lambda)\sin^2\alpha;$$

$$i_\lambda \cos^2\alpha + i_{\lambda'}\cos^2(\delta-\alpha) = i_\lambda\left[\cos^2(\delta-\alpha)+\cos^2\alpha\right]+(i_{\lambda'}-i_\lambda)\cos^2(\delta-\alpha)$$
$$= i_{\lambda'}\left[\cos^2(\delta-\alpha)+\cos^2\alpha\right]-(i_{\lambda'}-i_\lambda)\cos^2\alpha$$

on aura, en ajoutant les deux premières relations, puis les deux dernières :

(2)
$$E = \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda+i_{\lambda'})\left[1-\cos\delta\cos(\delta-2\alpha)\right]+\frac{1}{2}\Sigma(i_{\lambda'}-i_\lambda)\sin\delta\sin(\delta-2\alpha)$$
$$O = \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda+i_{\lambda'})\left[1+\cos\delta\cos(\delta-2\alpha)\right]+\frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda-i_{\lambda'})\sin\delta\sin(\delta-2\alpha)$$

qui donnent toujours :

$$O + E = \Sigma (i_\lambda + i_{\lambda'}).$$

Désignons par E_1, O_1 les formules précédentes dans lesquelles les termes convenant à deux longueurs d'ondes λ, λ' auront été distraits; si l'on suppose, de plus, que nous ne considérons que des quartz présentant une seule bande noire pour $s = \varpi \frac{\gamma - \delta}{\lambda}$, savoir $\alpha = 0$, les formules précédentes deviendront alors :

$$\text{(2 bis)} \quad \begin{aligned} E &= i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + E_1 \\ O &= (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + i_\lambda \sin^2 \delta + O_1. \end{aligned}$$

Supposons maintenant que nous comparions les intensités lumineuses dans E_1 et O_1 des termes $\Sigma (i_{\lambda'_1} - i_{\lambda_1})$ à ceux des termes $\Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1})$. Les termes $i_{\lambda'_1}$ et i_{λ_1} sont deux pinceaux de couleurs complémentaires donnant l'impression du blanc, et, dans les expériences de Helmoltz, l'*intensité* des faisceaux $i_{\lambda'_1}$ et i_{λ_1}, pris en proportions convenables, est toujours rigoureusement la même, sans quoi le plus intense laisserait son impression sur la rétine. Par conséquent, tant que pour toutes les valeurs de s, il n'y a qu'une bande noire, les termes $\Sigma (i_{\lambda'_1} - i_{\lambda_1})$ de E_1 et O_1 sont rigoureusement nuls. Par suite, on aura :

$$\text{(2 ter)} \quad \begin{aligned} E &= i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda'} + i_{\lambda'_1}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] \\ O &= i_\lambda \sin^2 \delta + (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda'} + i_{\lambda'_1}) [1 + \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)]. \end{aligned}$$

Donc, et c'est la conséquence de cette analyse, la lumière polarisée blanche considérée, ayant traversé une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe, et d'épaisseur telle que l'on n'obtienne qu'une bande noire à la fois, se compose, soit dans l'image ordinaire, soit dans l'image extraordinaire :

1° D'une lumière blanche représentée par les termes $\Sigma (i_{\lambda'} + i_{\lambda'_1})$;

2° D'une lumière *monochromatique* représentée par $i_{\lambda'}$ ou i_λ.

Dans l'une ou l'autre image, la lumière monochromatique est toujours de couleur complémentaire de celle du spectre sur laquelle s'observe la bande noire.

On voit que les groupes de couleurs complémentaires $\Sigma (i_\lambda + i_{\lambda'_1})$ qui, dans la théorie de Helmoltz, donnent du blanc dans la lumière blanche incidente, *donnent encore du blanc et rien que du blanc* dans l'analyseur au sortir du quartz, quand aucune bande noire ne répond à ce groupe de couleurs complémentaires.

En effet, pour ces groupes de couleurs complémentaires, dont aucune n'est éteinte, on a : $i_{\lambda'_1} - i_{\lambda_1} = o$.

Par suite, pour celles-ci les formules (2) se réduisent à

$$\text{(2 quat.)} \quad \begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] \\ O_1 &= \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 + \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)]. \end{aligned}$$

Donc, *il existe une infinité de groupes binaires de couleurs complémentaires, qui, pour un azimuth de l'analyseur, donnent du blanc avant comme après leur passage à travers le quartz.*

Donc, il existe une infinité de couleurs simples dans la lumière blanche qui, pour un azimuth déterminé de l'analyseur, n'interviendront pas pour donner la coloration des images ordinaire et extraordinaire.

On voit combien nous sommes loin de ce qui est enseigné jusqu'ici pour expliquer la coloration : « Les images ordinaire et extraordinaire sont formées par la superposition

« *de chaque lumière* simple (dont l'ensemble constitue la lumière blanche incidente), et « celles-ci étant inégales, celles-là sont colorées. » C'est vague et peu précis.

Alors que, d'après les formules de Biot :

$$O = R \cos^2 (\rho_r - s) + J \cos^2 (\rho_j - s) + \ldots\ldots\ldots$$

$$E = R \sin^2 (\rho_r - s) + J \sin^2 (\rho_j - s) + \ldots\ldots\ldots$$

l'ensemble des termes était considéré comme donnant une teinte colorée *et pas autre chose*, nous concluons au contraire jusqu'à présent qu'un seul terme donne la *couleur monochromatique*, tous les autres devant *redonner du blanc ;*

Que la couleur monochromatique qui apparaît dans l'une des images de l'analyseur est précisément complémentaire de la couleur éteinte représentée par la bande noire dans le spectre.

Et alors nous nous expliquons ainsi nettement le rôle joué par l'analyseur. Dans la lumière blanche, telle qu'on peut l'imaginer d'après les recherches de Helmoltz, que l'on vienne à supprimer une couleur simple, il est bien clair que l'on aura l'impression de la couleur complémentaire, si toutes les autres couleurs donnent deux à deux l'impression du blanc.

Or, l'analyseur, permettant l'extinction d'une couleur simple, devra donc en même temps se teinter précisément de la couleur complémentaire de celle qui disparaît et se trouve représentée par une bande noire dans le spectre, les autres couleurs prises deux à deux continuant à donner du blanc, comme nous l'avons vu.

En réalité, cette interprétation est rigoureuse au point de vue du monochromatisme de la teinte, si la lumière blanche totale peut être considérée comme uniquement formée d'une somme de faisceaux de couleurs simples complémentaires entre elles.

S'il résulte des expériences de Helmoltz, qu'à l'exception du vert pur, toute couleur simple du spectre est complémentaire d'une autre couleur simple, il n'en résulte pas moins que les dimensions des faisceaux, pour que deux couleurs complémentaires donnent du blanc, varient avec l'intensité lumineuse. Par conséquent, si la somme des faisceaux qui constitue une couleur moyenne, correspond exactement aux faisceaux de la couleur moyenne complémentaire, la correspondance n'existera plus quand l'intensité lumineuse viendra à varier. Par suite, il existera un résidu de faisceaux de couleurs simples n'ayant plus leurs correspondants dans les couleurs complémentaires.

Si donc V désigne l'ensemble de tous ces termes qui, pour une intensité déterminée n'ont pas leurs correspondants, comme le vert pur par exemple, la lumière blanche réelle devra être considérée comme formée : 1° d'une infinité de groupes binaires de couleurs donnant en proportions convenables du blanc parfait ; 2° d'un ensemble de termes ne satisfaisant pas à cette condition.

Par suite les formules (2 *ter*) s'écriront dans le cas d'une seule bande noire :

$$(3)\quad \begin{cases} E = i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] + V \sin^2 (\rho_v - s) \\ O = i_\lambda \cos^2 \delta + (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 + \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] + V \cos^2 (\rho_v - s). \end{cases}$$

La coloration sera donc en réalité représentée par les termes $i_{\lambda'} \sin^2 \delta + V \sin^2 (\rho_v - s)$ dans E. Le second terme modifiera-t-il beaucoup le premier ? c'est ce que nous examinerons plus tard.

Mais il résulte de cette analyse la preuve de l'existence d'une *lumière blanche* au sortir de l'analyseur accompagnant et pouvant même masquer la lumière colorée. Cette lumière blanche est uniquement due à l'infinité de groupes binaires de couleurs qui, combinées en proportions convenables, forment du blanc parfait avant leur passage dans le quartz.

Preuves de l'existence de cette lumière blanche.

Il suffit de s'adresser aux lames peu épaisses pour constater :

1° Que l'image extraordinaire, celle à l'extinction avant l'interposition du quartz, est nettement colorée;

2° Que l'image ordinaire paraît *blanche*.

Autrement dit que la loi d'Arago sur les couleurs vives complémentaires est complètement en défaut.

La preuve de l'existence de cette lumière blanche, nous la retrouvons dans les propres observations de Biot. Cet illustre physicien ne s'y était pas arrêté. En effet, ayant cru que les couleurs dans la polarisation rotatoire suivaient une loi analogue à la distribution des couleurs dans les anneaux de Newton, et que dans cette distribution il y a toujours un cercle obscur auquel correspond un anneau blanc et inversement, l'apparition du blanc ne l'avait pas choqué comme mettant en défaut la loi d'Arago. Voici les observations de Biot :

ÉPAISSEUR.		RAYON EXTRAORDINAIRE.	RAYON ORDINAIRE.
0mm,215 (1)	$\alpha = 11°30'$	*Bleu* excessivement sombre, presque imperceptible.	Blanc presque total.
0mm,400 (2)	$\alpha = 0°$	Bleu sombre.	Blanc.
	$\alpha = 9°45'$	Bleu violacé minimum.	Blanc.
	$\alpha = 11°30'$	Rouge jaunâtre ou violacé jaunâtre, très sombre.	Blanc.
	$\alpha = 20°$	Jaune pâle.	Blanc.
	$\alpha = 30°$	Jaune très pâle.	Blanc.
	$\alpha = 40°$	Blanc à peine jaunâtre.	Blanc.
	$\alpha = 50°$	Blanc à peine jaunâtre, images sensiblement égales en intensité.	Blanc à peine bleuâtre.
	$\alpha = 60°$	Blanc sensiblement.	Blanc légèrement bleuâtre.
	$\alpha = 70°$	Blanc.	Blanc bleuâtre.
	$\alpha = 80°$	Blanc.	Blanc bleuâtre.
	$\alpha = 90°$	Blanc.	Bleu sombre.
0mm,488 (3)	$\alpha = 0°$	Bleu sombre.	Blanc.
	$\alpha = 10°$	Bleu très sombre, presque insensible.	Blanc.
	$\alpha = 11°30'$	Bleu extrêmement sombre, presque imperceptible.	Blanc presque total.
	$\alpha = 15°$	Orangé rougeâtre ou rouge orangé, extrêmement sombre.	Blanc.
	$\alpha = 20°$	Orangé jaunâtre, couleur de buis.	Blanc sensiblement.
	$\alpha = 30°$	Orangé jaunâtre.	Blanc.
	$\alpha = 35°$	Jaune pâle.	Blanc.
	$\alpha = 40°$	Jaune très pâle.	Blanc.
	$\alpha = 50°$	Jaune extrêmement pâle.	Blanc.
	$\alpha = 60°$	Jaune extrêmement pâle.	Blanc légèrement bleuâtre.
	$\alpha = 65°$	Blanc légèrement jaunâtre.	Bleu blanchâtre.
	$\alpha = 70°$	Blanc sensiblement.	Bleu moins blanchâtre.
	$\alpha = 75°$	Blanc sensiblement.	Bleu clair.
	$\alpha = 80°$	Blanc.	Bleu céleste.
	$\alpha = 85°$	Blanc.	Bleu sombre.
	$\alpha = 90°$	Blanc.	Bleu sombre.

(1) *Mémoires de l'Institut*, année 1812, p. 282.
(2) Id. id. p. 221.
(3) Id. id. p. 224.

Ainsi, il résulte des propres observations de Biot que, dans les lames de quartz n'ayant pas atteint une certaine épaisseur, les images ordinaire et extraordinaire ne paraissent pas colorées de teintes complémentaires puique l'image ordinaire paraît constamment blanche jusqu'à un certain azimuth de l'analyseur.

Si même, au lieu de prendre des lames peu épaisses, nous augmentons notablement l'intensité lumineuse, nous constatons l'impossibilité d'apprécier la teinte de l'image ordinaire, alors que celle de l'image extraordinaire se fait très nettement.

Voici une observation faite par nous en inclinant successivement une lame de quartz sur les rayons incidents, l'analyseur étant toujours resté à l'extinction du polariseur pour l'image extraordinaire avant l'interposition du quartz.

QUARTZ DEXTROGYRE DE 0^{mm},990.

INCIDENCE comptée de la PERPENDICULAIRE.	LUMIÈRE COMPOSÉE.		LUMIÈRE ROUGE.	
	IMAGE ORDINAIRE.	IMAGE EXTRAORDINAIRE.	IMAGE ORDINAIRE.	IMAGE EXTRAORDINAIRE.
Avant interposition du quartz.	Incolore.	Obscure.	Rouge.	Obscure.
Après interposition.				
$i =$ 0 (incid. norm.).	Jaune orangé. Très faible, s. l. c.	Teinte difficile à caractériser.	Même intensité.	Intensité.
$i =$ 9° 37′	Presque incolore.	Presque incolore.	Même intensité =	Maximum intensité.
		Rougeâtre.		
$i =$ 13° 37′	Impossible de déceler la moindre variation dans l'intensité et la coloration très faible jaune-rougeâtre.	Vert bleuâtre.	Même intensité.	Minimum éclairement.
		Jaunâtre. Orange.		
$i =$ 21° 9′		Rouge-orange.	Même intensité >	Maximum intensité.
		Teinte sensible		
$i =$ 24°		vert bleuâtre.		Minimum éclairement.
		Jaunâtre. Orange.		
		Rouge-orange.	Même intensité >	Maximum intensité.
		Teinte sensible		
$i =$ 32° 15′		vert bleuâtre.		Minimum éclairement.
		Id.	Impossible de déceler la moindre variation dans l'intensité de la lumière rouge. >	Maximum intensité.
$i =$ 39° 39′				Minimum éclairement.
		Id.	>	Maximum intensité.
$i =$ 46° 21′				Minimum éclairement.
		Id.		
$i =$ 51° 54′				Minimum éclairement.
		Id.		
$i =$ 56° 44′				Minimum éclairement.
		Id.		
$i =$ 62° 57′				Minimum éclairement.

Cette observation convient non seulement à cette épaisseur de quartz, mais surtout aux épaisseurs moindres; il est difficile, pour ne pas dire impossible, de déterminer la couleur de l'image *ordinaire*, alors que celle de l'image *extraordinaire* est absolument nette et pure.

Nos formules nous permettent immédiatement d'expliquer tous ces résultats.

D'après nos formules (2 *ter*) résultant de la constitution limite, que nous admettons avec Helmoltz, de la lumière blanche, les images colorées complémentaires $i_{\lambda'} \sin^2 \delta$ et $i_\lambda \sin^2 \delta$ sont monochromatiques et *du même ordre de grandeur*.

La quantité δ étant proportionnelle à l'épaisseur, il s'ensuit que dans les lames minces la coloration dans les images ordinaire et extraordinaire sera peu intense. Mais si l'on ne fait tourner l'analyseur que depuis $s = 0$ jusqu'à la valeur de s qui répond à $\delta_1 - 2\alpha = 0$, on voit que, dans l'image extraordinaire, la lumière blanche $\Sigma(i_{\lambda'} + i_{\lambda'_1})$ sera très peu intense puisque δ_1 et α seront du même ordre de grandeur que l'épaisseur, c'est-à-dire $\cos \delta_1 \cos(\delta_1 - 2\alpha)$ voisin de 1, et par suite n'empêchera pas de voir la couleur monochromatique $i_{\lambda'} \sin^2 \delta$; au contraire, dans l'image ordinaire, la lumière blanche aura sensiblement l'intensité initiale $\Sigma(i_\lambda + i_{\lambda'})$, comparativement à laquelle l'image colorée $i_\lambda \sin^2 \delta$ sera très faible. Donc, dans ces conditions, l'image ordinaire paraîtra incolore, la coloration de l'image extraordinaire étant très nette au contraire. C'est ce que l'expérience vérifie complètement. En réalité les véritables formules sont celles (3); mais puisque l'expérience nous prouve la non-coloration de l'image ordinaire dans les lames peu épaisses, il en résulte que les termes V doivent être très petits, ce qui est, du reste, conforme aux recherches de Helmoltz sur la composition de la lumière blanche.

Si au contraire, comme on l'enseignait jusqu'ici dans les formules de Biot qui, pour $s = 0$, deviennent :

$$O = R \cos^2 \rho_r + O \cos^2 \rho_o + \ldots\ldots$$
$$E = R \sin^2 \rho_r + O \sin^2 \rho_o + \ldots\ldots$$

l'ensemble des termes donnait la coloration et *rien que la coloration*, il en résulterait que dans les lames minces ρ_r, ρ_o..... étant très petits, l'image extraordinaire aurait une intensité colorante *très faible*, alors que l'image ordinaire présenterait une intensité *colorante très grande.*

Donc, l'existence d'une lumière blanche indépendante de la couleur que l'on observe dans l'analyseur est nettement démontrée par l'observation des lames peu épaisses. Elle ne l'est pas moins quand on s'adresse aux lames épaisses, où il est facile de montrer qu'elle existe toujours indépendamment des couleurs monochromatiques correspondantes à l'apparition de plusieurs bandes noires.

Voici l'expérience que l'on peut faire.

Avec un analyseur biréfringent, placé à l'extinction du polariseur pour l'image extraordinaire sans quartz, et un quartz de 27^{mm},075, on a l'apparence suivante avec de la lumière blanche produite par une lampe Bourbouze :

	26^d,5		66^d,5		109^d,5		157^d,5	
O	R.		R. orangé.		Vert.		Bleu.	Indigo.

E	R.		Jaune verdâtre.		Vert.		Bleu.	Indigo.
		46^d,5		86^d,5		132^d,5		178^d,5

Les formules de Biot, ainsi que tous les ouvrages classiques, indiquaient, au contraire, *l'invariablité de la dispersion des couleurs du spectre* qui devait présenter ce seul phénomène supplémentaire : l'apparition de bandes noires dans les différentes parties du spectre.

Rappelons, en effet, qu'en l'absence du quartz, l'une et l'autre image nous donnaient pour la dispersion du spectre des nombres différents des précédents.

Ainsi la limite du vert et du bleu, facile à percevoir, était à la division 125^d sans quartz, et dans l'expérience précédente elle descend à la division $109^d,5$ du micromètre.

La raie E, qui répondait sensiblement au milieu du vert sans quartz, arrive presqu'à la limite du vert et du bleu dans l'image ordinaire.

Enfin l'examen comparatif de la distribution des couleurs dans les spectres ordinaire et extraordinaire montre nettement des faisceaux de lumière simple dans le spectre, alors que, d'après les ouvrages classiques, il y a simplement *apparition de bandes noires dans un spectre invariable.*

Doit-on admettre, pour expliquer ce déplacement des couleurs simples, la variabilité des indices de réfraction ? Mais il est facile de vérifier l'invariabilité de la position des raies de Fraunhœfer après leur passage à travers le quartz.

Enfin, si l'on refait l'expérience avec de la lumière solaire, c'est-à-dire avec une lumière infiniment plus intense que la première, les couleurs simples reprennent leur place ordinaire dans le spectre, les bandes noires, bien entendu, restant dans les deux cas absolument invariables.

Cette expérience est la meilleure preuve que l'on puisse donner de l'existence simultanée d'une lumière blanche et de couleurs monochromatiques.

Le terme qui correspond dans nos formules à la lumière blanche devient-il supérieur à celui que représentent les couleurs monochromatiques, soit par diminution de l'épaisseur de la lame, soit par augmentation de l'intensité lumineuse, la coloration devient invisible.

Et ainsi s'explique ce fait que l'on peut observer, soit dans la lumière parallèle, soit dans la lumière convergente, l'impossibilité de juger nettement la coloration, même avec des quartz relativement épais, quand l'intensité lumineuse est trop considérable. Ainsi, pour juger si la couleur est jaune ou orangé pour une épaisseur de quartz déterminée, doit-on diminuer beaucoup l'intensité de la lumière incidente rigoureusement blanche.

Il résulte donc de ce premier mémoire, qu'indépendamment des couleurs complémentaires que l'on observe dans les images ordinaire et extraordinaire de l'analyseur, il existe de la *lumière blanche* qui accompagne et peut même masquer la couleur des images ;

Que, dans les lames peu épaisses de quartz, l'inégalité *d'intensité* des deux images étant très grande, l'excès de l'intensité lumineuse d'une des images sur l'autre est dû à *de la lumière blanche ;*

Que l'intensité de la coloration augmente avec l'épaisseur du quartz, l'intensité de la lumière blanche dans l'une et l'autre image tendant alors vers une valeur uniforme ;

Par suite, que la loi d'Arago sur les couleurs complémentaires se vérifie avec les lames d'une certaine épaisseur, alors qu'elle est en défaut avec les lames peu épaisses, l'une des images paraissant seule colorée, la coloration de l'autre étant noyée dans de la lumière blanche ;

Que les formules de Biot, ne permettant d'expliquer aucun de ces résultats, doivent être remplacées par celles que nous avons données, dans lesquelles une couleur est toujours associée à sa couleur complémentaire. La relation que nous montrerons exister entre la coloration et l'apparition des bandes noires, l'explication que nous pourrons donner de l'existence du minimum d'éclairement découvert par Biot, viendront encore à l'appui de cette modification que nous apportons aux formules de ce physicien.

En résumé, il résulte de cette analyse et de ces expériences une première conséquence nouvelle, que ni les formules de Biot ni les lois d'Arago ne pouvaient faire prévoir.

Pour une épaisseur de quartz à laquelle ne répond qu'*une bande noire à la fois*, il existe un nombre infini de groupes binaires de couleurs qui, donnant du blanc parfait, comme Helmoltz l'a montré dans la lumière blanche polarisée incidente, *donnent encore du blanc parfait dans l'analyseur, après avoir traversé un quartz taillé perpendiculairement à l'axe.*

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

BREVETS PRIS A BERLIN CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet L n° 3927.

Inscrit le 30 septembre 1886. — Exposé le 10 mars 1887.

Procédé de préparation de l'eau oxygénée.

Par SIEGFRIED-LUSTIG, à Breslau.

Objet du brevet :

Préparation d'eau oxygénée, par l'action de l'amalgame de zinc, sur une solution alcoolique d'acide sulfurique agitée en présence de l'air.

Description :

On agite de l'amalgame de zinc avec de l'acide sulfurique en liqueur alcoolique dans des vases spacieux où l'on renouvelle l'air.

L'acide sulfurique alcoolique est préparé avec :

Alcool absolu (99 pour 100)........................	96 volumes.
Acide sulfurique étendu, 15° Baumé....................	4 —

Après une demi-heure d'agitation, on ajoute de nouveau 4 volumes d'acide sulfurique dilué et l'on secoue vigoureusement pendant une demi-heure encore. Par le repos, le sulfate zincique formé, quasi-insoluble dans la liqueur alcoolique, se dépose; on la décante et on la filtre.

La liqueur ainsi obtenue contient, par litre, de 3 à 3 gr. 5 d'eau oxygénée.

En la concentrant dans le vide, à température modérée, on en élimine l'alcool et l'on obtient finalement une solution aqueuse assez concentrée d'eau oxygénée.

Brevet B n° 7341.

Inscrit le 17 janvier 1887. — Exposé le 10 mars 1887.

Procédé pour la préparation des pyrosulfates des alcalis fixes et de l'alcali volatil.

Par Heinrich BAUM, à Mannheim.

Objet du brevet :

Préparation de pyrosulfates alcalins et ammoniacal, en chauffant les hydrosulfates de ces bases dans le vide ou sous pression réduite, à des températures inférieures au rouge naissant, c'est-à-dire entre 200 et 400° centigrades.

Description :

Pour préparer le pyrosulfate de sodium, on introduit dans une cornue en fonte, munie d'un agitateur à palettes, 240 kilogrammes de bisulfate de sodium, ou bien un mélange de :

Sulfate neutre de sodium, sec..............................	142 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66° Baumé..............................	98 —

La cornue est reliée à une bonne pompe à air qui y produit et y maintient un vide

relatif, dépendant du soin avec lequel est luté le couvercle et apprêtée la boîte à graisse qui livre passage à l'arbre de l'agitateur.

On porte la température à 260° pendant quelques heures, puis à 300-320°. Vers 260°, sous une pression de 50 à 60 millimètres de mercure, il distille régulièrement une grande partie de l'eau combinée; on pousse jusqu'à 300-320°, pour être sûr que la transformation est complète. Le produit, coulé en plaques, est formé de pyrosulfate de sodium pur.

On obtient de la même manière les pyrosulfates de potassium ou d'ammonium.

Pour saisir nettement la fin de la réaction, on intercale, entre la cornue et la pompe à air, un récipient refroidi d'où l'eau condensée arrive, en passant à travers un tube de verre, dans un second vase relié à la pompe. Lorsque l'on ne voit plus couler d'eau à travers le tube qui joint ces deux récipients, la réaction est achevée.

Brevet C n° 1981.

Inscrit le 1er juin 1886. — Exposé le 21 février 1887.

Procédé de fabrication du sodium et du potassium (1).

Par Hamilton Y. Castner, à New-York.

Objet du brevet :

Préparation des métaux alcalins au moyen de leurs hydroxydes ou de leurs carbonates que l'on chauffe avec du charbon et un carbure métallique, obtenu en mélangeant du fer ou un autre métal, en poudre fine, avec du goudron et calcinant ce mélange à une température de 1000°.

Description :

On mélange le carbure métallique avec l'alcali dans les proportions indiquées par les équations ci-dessous. On le chauffe au rouge clair dans des creusets en fer reliés avec les récipients usuellement employés pour la condensation des métaux alcalins.

Lorsque la température voulue est atteinte, le mélange fond et la réaction se produit aussitôt, mettant en liberté le sodium ou le potassium qui distillent dans le condensateur.

Nous avons reconnu que l'hydrate est une matière première plus avantageuse que le carbonate, pour la préparation des métaux alcalins, à cause de sa facile solubilité.

La réaction peut être différemment exprimée, suivant les rapports entre l'alcali et le carbure métallique. On peut avoir :

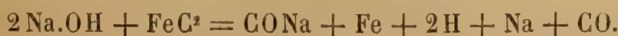
$$4\,Na.OH + FeC^2 = Na^2CO^3 + Fe + 4\,H + CO + 2\,Na.$$

C'est cette réaction qui se passe lorsque l'on chauffe un mélange préparé avec :

Soude caustique sèche	10 kilogrammes.
Carbure de fer	5 kilogrammes.
Charbon	1 kil. 1/2.

Comme rendement l'on obtient 2 kil. 7/8 de métal alcalin, c'est-à-dire la moitié du sodium contenu dans la soude mise en charge.

On peut avoir aussi :



$$2\,Na.OH + FeC^2 = CONa + Fe + 2\,H + Na + CO.$$

---

(1) Voir son Mémoire, *Moniteur scientifique*, mars 1887, p. 367, livr. 543.

La réaction se passe ainsi (?) lorsque l'on emploie un mélange formé de :

Soude caustique sèche	10 kilogrammes.
Fer carburé	10 kilogrammes.
Charbon	2 kilogrammes.

Le rendement est le même que dans le premier cas, c'est-à-dire de :

Sodium	2 kil. 7/8.

représentant la moitié du métal alcalin contenu dans les 10 kilogrammes de soude mise en œuvre.

Les réactions sont les mêmes dans la préparation du potassium. La potasse caustique est employée en quantité proportionnelle à son poids équivalent plus élevé ; les proportions des autres réactifs restent les mêmes.

Brevet R n° 2926.

Inscrit le 22 octobre 1886. — Exposé le 3 mars 1887.

Procédé pour obtenir avec la graisse du suint des laveries de laines, des graisses dures ou molles, ou un produit ressemblant à l'axonge et dénommé Lanésine, ainsi que des acides GRAS LIBRE.

Par le docteur A. von Rad, à Plersee, près Augsburg.

Objets du brevet :

1. Purification du suint à l'état alcalin par le moyen d'agents oxydants alcalins comme les manganates, les permanganates alcalins, le chlorure de chaux ; le suint ainsi traité se prête à la préparation de graisse de laine neutre par l'extraction à l'aide de solvants volatils que l'on évapore ensuite.

2. Préparation de graisses neutres dures ou molles à l'aide du suint purifié que l'on extrait successivement par les solvants suivants : alcool à 95 pour 100, benzine légère, benzine lourde, sulfure de carbone, éther ou chloroforme.

3. Transformation des graisses de laine de diverses consistances en corps de pommade par l'addition des éthers méthyliques ou éthyliques des acides oléiques ou ricinoléiques. Ces pommades ne rancissent pas.

4. Saponification des graisses restant après élimination des produits inattaquables par la chaux, au moyen d'acide sulfurique, à un degré de concentration tel qu'il résulte de la réaction une masse sèche, que l'on peut directement extraire à l'aide des solvants cités dans le § 2.

Description :

Les matières premières pour la préparation des graisses dont nous parlons sont : 1° le suint lavé extrait de la laine brute des moutons et 2° les eaux de lavage dudit suint. riches en savons. On traite ces produits par la chaux, et le savon insoluble qui se forme est recueilli.

La bouillie des savons calcaires est traitée pour la destruction des matières colorantes et odorantes qui l'accompagnent. A cet effet, on la soumet à l'oxydation par des agents qui oxydent en liqueur alcaline.

On obtient ainsi, avec un suint impur et odorant, des produits qui, soumis à l'extraction par des solvants volatils, conduisent à des graisses pures, neutres. La grande masse du produit non saponifiable est formée par de la cholestérine, de l'isocholestérine et des éthers de ces deux composés alcooliques, en proportions très variées.

Il résulte de la composition variée de ces produits, que leur consistance et leurs propriétés physiques sont également très diverses. On obtient, suivant la matière première

employée et suivant le traitement qu'on lui fait subir, des composés offrant la consistance de pommades très fluides ou de cires dures. Les derniers sont peu utilisables dans la pharmacie. Il est donc intéressant de séparer, dès le principe, le suint en fractions dures ou molles.

On arrive très facilement à ce résultat en soumettant systématiquement le suint à l'action de solvants successifs.

On extrait d'abord à l'alcool fort, ensuite à la benzine, au sulfure de carbone, aux benzols lourds et finalement à l'éther ou au chloroforme.

L'alcool dissout les portions les plus fluides; l'éther et le chloroforme se chargent des composés les moins fusibles, à consistance de cire dure; les autres solvants fournissent des fractions intermédiaires.

Lorsque le suint, après tous ces traitements, est debarrassé de ses parties non saponifiables, on le traite pour la production d'acides gras libres. A cet effet, on fait agir sur le produit épuisé une quantité d'acide sulfurique équivalente à la chaux qui s'y trouve combinée sous forme de savons calcaires. On dilue l'acide, de telle manière que le produit de la réaction, formé de sulfate de chaux et d'acides gras, offre la consistance d'une masse sèche, pouvant directement être traitée, dans un appareil à déplacement, par des solvants neutres. Après ce traitement, il reste encore, dans le produit, des graisses normales (éthers glycériques d'acides gras) qui se saponifient aisément par les alcalis.

Brevet C n° 2049.

Inscrit le 6 août 1886. — Exposé le 10 janvier 1887.

Procédé de préparation d'hydrazoïnes par la condensation de composés hydrazoïques avec des aldéhydes.

Par le Docteur Hans Cornélius, à Munich.

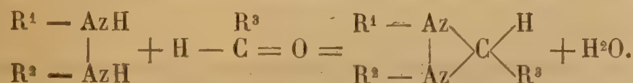
Objet du brevet :

Préparation d'hydrazoïnes par condensation d'hydrazobenzine, d'hydrazotoluène, d'azophénine, d'acide hydrazobenzine sulfonique, d'acide hydrazotoluène sulfonique avec l'aldéhyde benzoïque, l'ortho, la méta et la paranitrobenzaldéhyde, l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde métaméthylebenzoïque. Préparation d'acides sulfoniques des hydrazoïnes ci-dessus en les chauffant avec de l'acide sulfurique fumant.

Description :

On chauffe pendant longtemps à 120-150° de l'hydrazobenzine, un de ses homologues ou produits de substitution avec un aldéhyde aromatique, molécule à molécule. La réaction est achevée lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau.

La condensation a lieu suivant la réaction :



$$\begin{array}{l} R^1 - AzH \\ \quad | \\ R^2 - AzH \end{array} + H - \overset{R^3}{C} = O = \begin{array}{l} R^1 - Az \\ \quad | \\ R^2 - Az \end{array} \!\!> C <\!\! \begin{array}{l} H \\ R^3 \end{array} + H^2O.$$

On entraîne l'excès d'aldéhyde non employé par un courant de vapeur d'eau.

Si le produit est sulfoconjugué, on le purifie en faisant recristalliser son sel alcalin. Dans le cas contraire, on le reprend par l'alcool fort, on ajoute de l'eau jusqu'à commencement de séparation du produit. Par le refroidissement, l'hydrazoïne se sépare, soit en cristaux pailletés, soit à l'état d'huile se concrètant ensuite en longues aiguilles.

Tous ces produits sont colorés en nuances variant du jaune à l'orangé, au rouge et au bordeaux. Leurs acides sulfoniques obtenus directement avec des matières premières

sulfoconjuguées ou préparées après coup par l'action de l'acide sulfurique fumant, teignent directement les fibres animales sur bain neutre.

Pour sulfoconjuguer ces hydrazoïnes, on les introduit avec les précautions d'usage dans 4 à 5 parties d'acide fumant; on chauffe au bain-marie jusqu'à complète dissolution; on verse ensuite dans l'eau froide et l'on isole le sel alcalin comme d'habitude.

Les hydrazoïnes sulfoconjuguées sont employées soit directement pour la teinture, soit pour la préparation d'autres matières colorantes.

Brevet A n° 1480.

Inscrit le 21 mai 1886. — Exposé le 13 janvier 1887.

Matières colorantes azoïques préparées avec les paradiamines du stilbène et du fluorène.

ACTIENGESELLSCH. FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes azoïques qui teignent directement le coton en bain de savon, obtenues par la réaction d'une molécule des paratétrazodérivés du stilbène ou du fluorène, avec deux molécules d'une amine, d'un phénol ou d'un de leurs dérivés carboniques ou sulfoniques.

Comme amines, nous réservons :

L'aniline, les toluidines, les xylidines;
L'α- et la β-naphtylamine;
La diméthylaniline et la diéthylaniline.

Comme phénols :

L'acide phénique, le crésol;
La résorcine, l'orcine;
L'α- et le β-naphtol.

Comme acides amidosulfoniques :

L'acide sulfanilique, les acides sulfotoluidiques et sulfoxylidiques ;
Les acides naphtylaminesulfoniques.

Comme acides phénolsulfoniques :

L'acide α-naphtolsulfonique;
Les acides β-naphtol, mono-, di- et trisulfonique.

Comme acides phénolcarboniques :

L'acide salicylique;
Les acides oxynaphtoïques et oxysulfonaphtoïques.

Description :

Nous préparons ces nouvelles matières colorantes en transformant les dérivés diparamidés du stilbène ou du fluorène en dérivés bi-diazoïques que nous combinons avec une amine, un phénol, un acide amine ou phénolsulfonique, un acide amine ou phénolcarbonique.

La réaction se passe en deux temps, c'est-à-dire que le dérivé tétrazoïque se combine d'abord à une molécule du phénol, de l'amine, etc.; le composé intermédiaire réagit ensuite sur une seconde molécule du même, ou d'un autre phénol, amine, etc.

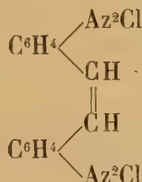
Le nombre de ces matières colorantes est très considérable en raison des composés mixtes qu'il est possible de faire par suite de cette double réaction.

EXEMPLE I. — *Couleur obtenue avec le diamidostilbène et l'acide α-naphtolmonosulfonique.*

On prépare d'abord une solution de tétrazostilbène en mélangeant avec les précautions habituelles :

Chlorhydrate de diamidostilbène	28 kil., 3.
Dissous dans l'eau	5.000 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	24 kilogrammes.
Nitrite de sodium dissous dans 200 litres d'eau	13 kil., 8.

La combinaison tétrazoïque :



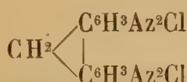
est introduit ensuite dans une solution alcaline contenant 5,000 litres d'eau :

α-naphtolmonosulfonate de sodium	49 kil. 2.

Après un jour de contact, on porte la liqueur à l'ébullition et l'on déplace la matière colorante par le sel. Elle teint le coton sur bain de savon en nuances bleues violacées.

EXEMPLE II. — *Couleur obtenue avec le diamidofluorène et l'acide α-naphtolsulfonique.*

On prépare comme ci-dessus le tétrazofluorène :



en mélangeant :

Diamidofluorène	19 kil., 6.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	50 kilogrammes.
Eau	2.000 litres.
Nitrite de sodium dans 200 litres d'eau	13 kil., 8.

et l'on combine avec la solution d'α-naphtolsulfonate de l'exemple I.

EXEMPLE III. — *Diamidostilbène ou diamidofluorène et acide β-naphtoldisulfonique pour rouge.*

On fait réagir l'un des tétrazodérivés ci-dessus sur une dissolution alcaline de :

β-naphtoldisulfonate de sodium	69 kil., 6.

Les couleurs obtenues sont bleutées et teignent le coton en bain alcalin.

EXEMPLE IV. — *Mêmes diamines avec les acides β-oxynaphtoïques.*

On obtient, en faisant réagir les tétrazodérivés des exemples I et II sur deux molécules d'un acide β-oxynaphtoïque, des couleurs bleues offrant les mêmes propriétés à l'égard des fibres végétales.

EXEMPLE V. — *Mêmes diamines avec l'acide salicylique.*

Une molécule de tétrazostilbène ou de tétrazofluorène, réagissant sur deux molécules d'acide salicylique en liqueur alcaline, engendre des matières colorantes jaunes qui teignent le coton non mordancé, sur bain de savon, en nuances jaunes. Les proportions des réactifs sont :

Chlorhydrate de diamidostilbène	28 kil., 3.
Chlorhydrate de diamidofluorène	26 kil., 9.
Acide salicylique	27 kil., 6.

EXEMPLE VI. — *Diamidofluorène et acide α-naphtylaminesulfonique.*

La combinaison tétrazoïque du diamidofluorène préparée suivant l'exemple II est mise à réagir sur une solution alcaline de :

α-naphtylaminesulfonate de sodium	63 kil., 4.
Eau	1000 litres.

Après vingt-quatre heures de contact, on ajoute de nouveau 2,000 litres d'eau et l'on porte à l'ébullition. Cette matière colorante teint le coton sur bain de savon, au bouillon, en nuances rouges.

EXEMPLE VII. — *Diamidostilbène avec 1 molécule d'acide β-naphtoldisulfonique pour rouge et 1 molécule d'acide α-naphtolmonosulfonique.*

En faisant réagir le tétrazostilbène obtenu comme ci-dessus, sur une molécule de β-naphtoldisulfonate de sodium, il se sépare un précipité rouge, combinaison de molécules égales des deux réactifs. Ce composé contient un groupe d'azoïque actif et peut se combiner par suite à un phénol, une amine, etc. En le délayant dans une dissolution d'α-monosulfonate de sodium, il se forme après un long temps de contact, plus rapidement si l'on agite la liqueur et instantanément à chaud, une couleur bi-azoïque qui teint directement le coton non mordancé sur bain de savon.

Les proportions des réactifs à employer sont :

Chlorhydrate de diamidostilbène	28 kil., 3.
β-naphtoldisulfonate de sodium R	34 kil., 8.
α-naphtolmonosulfonate de sodium	24 kil., 6.

EXEMPLE VIII. — *Matières colorantes mixtes dérivant d'une molécule de diamidostilbène (ou 1 molécule de diamidofluorène, avec l'acide β-naphtoldisulfonique R, d'une part, et le phénol, le crésol, la résorcine, l'α- ou le β-naphtol, les acides β-naphtolmonosulfonique, β-naphtoldisulfonique J ou l'acide β-naphtoltrisulfonique, d'autre part.*

On peut remplacer les 24 kil. 6 d'α-naphtolmonosulfonate de sodium de l'exemple VII par une quantité équivalente de l'un des composés suivants; le procédé général reste d'ailleurs le même :

Phénol	9 kil., 4.
Crésol	10 kil., 8.
Résorcine	11 kilogrammes.
α-naphtol	14 kil., 4.
β-naphtol	14 kil., 4.
β-naphtolmonosulfonate de sodium	24 kil., 6.
β-naphtoldisulfonate de sodium J	34 kil., 8.
β-naphtoltrisulfonate de sodium β	45 kilogrammes.

Les matières colorantes ainsi obtenues sont toutes bleues violettes.

EXEMPLE IX. — *Matières colorantes mixtes dérivant d'une molécule de diamidostilbène (ou 1 molécule de diamidofluorène) avec l'acide β-naphtoldisulfonique R, d'une part, et 1 molécule d'aniline, de toluidine, de xylidine, d'α-naphtylamine, de β-naphtylamine, de diméthylaniline, de diéthylaniline, d'acides sulfonilique ou naphtionique, d'autre part.*

On combine comme ci-dessus le produit intermédiaire obtenu en faisant réagir le tétrazostilbène ou le tétrazofluorène sur une molécule d'acide disulfonique R du β-naphtol, avec une molécule d'une amine ou d'un acide aminesulfonique. Les matières colorantes ainsi formées sont également bleues violettes.

Brevet B n° 7027.

Inscrit le 6 septembre 1886. — Exposé le 17 février 1887.

Procédé de préparation de bleu de résorcine.

Par HAYDN-MOZART-BAKER, à Brooklyn (New-York).

Objets du brevet :

1° Fabrication de bleu de résorcine consistant à préparer une solution ammoniacale de résorcine, avec ou sans addition de carbonate de cuivre ammoniacal, et à l'agiter au moyen de lames de cuivre; la matière colorante qui se forme par oxydation est déplacée de sa solution au moyen d'un excès d'acide minéral.

2° Pour séparer plus complètement la matière colorante formée suivant 1°, on traite la liqueur acidulée et filtrée par des plaques de zinc jusqu'à ce que tout le cuivre dissous soit précipité. On filtre, puis on acidule de nouveau par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on fait bouillir la liqueur, et, après refroidissement, on recueille la matière colorante qui s'est séparée.

Description :

On prépare, dans un vase approprié, une dissolution de résorcine dans un excès d'ammoniaque étendue. Il est avantageux d'y ajouter une dissolution ammoniacale de carbonate de cuivre contenant à peu près autant de sel de cupranunonium qu'il y a de résorcine à traiter. Il est inutile de forcer cette dose, mais il est nuisible à la bonne marche de la réaction de la diminuer. On agite maintenant cette solution d'une façon continue avec des lames de cuivre, ou mieux avec une plaque circulaire plongeant dans la solution et mue lentement au moyen d'un dispositif mécanique facile à imaginer.

Pendant la durée de l'opération, on ajoute de temps à autre de l'eau ammoniacale pour maintenir la liqueur continuellement alcaline. La formation continuelle de cupranunonium au contact de l'air détermine la fixation de groupes amidogènes dans la résorcine. Pour s'assurer que la réaction est arrivée à terme, on évapore un petit échantillon de la liqueur jusqu'à siccité à une température qui ne doit pas dépasser 212° Fahrenheit; on reprend le résidu sec par l'eau tiède qui dissout la résorcine inattaquée que l'on caractérise à l'aide de son dérivé trinitré ou par la coloration bleue que prend la liqueur au contact du chlorure ferrique.

Lorsqu'il n'y a plus de résorcine non transformée dans la liqueur, on neutralise la liqueur, après l'avoir fait bouillir quelques instants, par l'acide chlorhydrique ou sulfurique en léger excès. Par le refroidissement, la nouvelle matière colorante se sépare; on la recueille sur filtre, on la lave et on la sèche.

On arrive à une séparation plus complète de la matière colorante en éliminant d'abord le cuivre de la liqueur; à cet effet, l'on y immerge du zinc en plaques; on filtre la liqueur qui contient la matière colorante avec le carbonate de zinc ammonium et l'on acidule après ébullition.

Le bleu de résorcine lavé et séché est prêt, sans autre purification, à l'emploi pour la teinture ou l'impression.

Brevet E n° 1843.

Inscrit le 30 octobre 1886. — Exposé le 17 février 1887.

Matières colorantes azoïques dérivées des produits bi ou tétrahalogénés de la benzidine.

Par EWER et PICK, à Berlin.

Objets du brevet :

1° Préparation de composés intermédiaires résultant de la réaction d'une molécule des tétrazodérivés des benzidines bichlorée, bibromée, tétrachlorée ou tétrabromée,

sur une molécule d'acide salicylique, d'acide naphtionique, d'acides α-β et β-β-naphtylaminesulfoniques, en présence d'acide minéral libre, d'acide acétique ou d'acétate de sodium ou de carbonate alcalin.

2° Préparation de matières colorantes par la réaction des composés intermédiaires obtenus suivant 1° sur une nouvelle molécule d'acides salicylique, naphtionique, etc., en liqueur neutre ou en présence d'acide acétique, d'acétate de sodium, d'alcali caustique ou carbonaté.

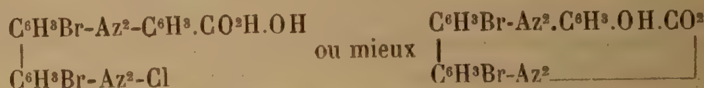
3° Préparation de matières colorantes par l'action du tétrazobichloro, bibromo, tétrachloro ou tétrabromodiphényle sur l'acide salicylique en présence d'un hydrate alcalin ou d'ammoniaque.

Description :

Les nouvelles couleurs s'obtiennent en diazotant la bichloro- ou bibromobenzidine, la tétrachloro- ou tétrabromobenzidine, et en faisant réagir la combinaison tétrazoïque ainsi obtenue sur l'acide salicylique, l'acide naphtionique, les acides β-β- ou α-β-naphtylaminesulfonique.

Exemples : — 1° On diazote, suivant le procédé connu, 1 molécule de benzidine polyhalogénée et l'on fait agir sur la liqueur une solution de 2 molécules d'acide salicylique et 6 molécules d'hydrate de sodium dans 30 parties d'eau. La matière colorante est déplacée par le sel. Elle teint en jaune et se distingue des couleurs de benzidine actuellement connues par sa grande solubilité.

2° Une molécule de la tétrazo-combinaison obtenue comme précédemment est mise à réagir sur 1 molécule d'acide salicylique dissout avec 1 molécule de carbonate de sodium et 30 parties d'eau; il se forme le composé insoluble :



$$\begin{array}{l} C^6H^3Br\text{-}Az^2\text{-}C^6H^3.CO^2H.OH \\ | \\ C^6H^3Br\text{-}Az^2\text{-}Cl \end{array} \quad \text{ou mieux} \quad \begin{array}{l} C^6H^3Br\text{-}Az^2.C^6H^3.OH.CO^2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^3Br\text{-}Az^2\text{———————} \end{array}$$

En ajoutant alors 1 molécule d'acide salicylique et 4 molécules d'hydrate de sodium en dissolution dans 15 parties d'eau, on obtient immédiatement une dissolution de la matière colorante.

3° On fait couler une dissolution de 1 molécule de chlorure de tétrazodiphényle dibromé dans une liqueur contenant 1 molécule de β-β-naphtylaminesulfonate de sodium et 1/2 molécule de carbonate de sodium pour 30 parties d'eau.

4° Ou bien dans une liqueur contenant 1 molécule de naphtionate de sodium dans 15 parties d'eau.

5° Ou bien encore dans une dissolution de 1 molécule d'α-β-naphtylamine, sulfonate de sodium et 2 molécules d'acétate de sodium.

6° Le composé obtenu suivant l'exemple (4) est introduit dans une quantité suffisante d'eau alcalinisée avec 3 molécules d'ammoniaque, puis traité par une liqueur contenant 3 molécules de naphtionate de sodium dans 25 parties d'eau. Après avoir bien remué le mélange, on le porte à 60° environ, et l'on précipite la matière colorante formée par le sel.

7° Le composé obtenu suivant (3) est traité de même par 1 molécule de β-β-naphtylaminesulfonate de sodium avec 1 molécule de carbonate de sodium.

8° Le composé mixte résultant de la réaction (5) est traité par 1 molécule d'α-β naphylaminesulfonate de sodium et 2 molécules d'acétate de sodium. La formation de matière colorante est complète au bout de 48 heures environ.

Brevet H n° 6207.

Inscrit le 12 juin 1886. — Exposé le 21 février 1887.

Procédé de préparation de matières colorantes bleues, bleues-violettes et violettes, par condensations de combinaisons hydrazoïques aromatiques avec des nitroso-dérivés aromatiques.

Par le docteur BENNO-HOMOLKEL, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Matières colorantes résultant de la condensation de l'hydrazobenzol, des hydrazotoluènes ou hydrazoxylènes d'une part, avec le nitrosophénol, la nitrosorésorcine ou le nitrosobetanaphtol d'autre part, condensation provoquée au moyen d'acide chlorhydrique.

2° Transformation des couleurs obtenues suivant (1) en acides sulfoniques, suivant les méthodes de sulfoconjugaison usuelles.

3° Préparation de matières colorantes par la condensation de l'hydrazobenzol, des hydrazotoluènes ou hydrazoxylènes avec la nitrosodiméthylaniline ou la nitrosodiéthylaniline, en présence d'acide chlorhydrique.

4° Transformation des couleurs obtenues suivant (3) en acides sulfoniques suivant les méthodes de sulfoconjugaison habituelles.

Description :

1° *Hydrazodérivés aromatiques et nitrosodérivés des mono ou polyphénols.*

EXEMPLE *a*. — Un mélange intime de *paranitrosophénol* et *d'hydrazobenzol* est introduit par petites portions dans 10 à 15 parties d'acide chlorhydrique de concentration ordinaire ; on peut aussi dissoudre le nitrosophénol dans l'acide et y ajouter peu à peu l'hydrazobenzol. Dans l'un et l'autre cas, on chauffe ensuite pendant quelque temps, soit à l'ébullition, en vase ouvert, soit à 100-105° en vase clos, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration bleue foncée pure. Elle contient alors le chlorhydrate d'une base colorante. En ajoutant un sulfate alcalin ou de l'acide sulfurique dilué, on se débarrasse d'une petite quantité de benzidine qui a pu prendre naissance aux dépens de l'hydrazobenzol et qui se sépare à l'état de sulfate peu soluble. On déplace la base colorante de la liqueur filtrée à l'aide d'un petit excès d'alcali et on l'extrait par l'éther. La solution éthérée offre par transparence la nuance rouge de l'éosine avec une belle fluorescence jaune ; le solvant évaporé laisse une huile rouge violette qui se prend à la longue, à base température, en une masse cristalline. Cette base se dissout bien dans l'alcool ou l'éther ; elle n'est pas soluble dans l'eau. Les solutions sont bleues pures par transparence avec une fluorescence rouge. Elles offrent un spectre d'absorption caractérisé par trois raies, dont les éléments sont, pour la dissolution de chlorhydrate dans l'alcool étendu :

	n	λ
	—	—
I. Rouge	2594	632.3
II. Jaune	2728	581.1
III. Vert	2970	540.1

Ces sels teignent la laine et la soie, sur bains légèrement acidulés en bleu violet. En la traitant par l'acide sulfurique fumant ou par le chlorure de sulfuryle, on transforme la base colorante en un acide sulfoconjugué que l'on peut isoler suivant les méthodes connues par l'intermédiaire de sels de plomb ou de baryum. Les solutions aqueuses des sels alcalins teignent la laine et la soie en bleu.

Les homologues de l'hydrazobenzol, les hydrazotoluènes, hydrazoxylènes et tous les autres hydrazodérivés aromatiques se condensent avec le nitrosophénol en matières

colorantes bleues violettes. On procède, pour leur préparation, comme ci-dessus; elles teignent la laine et la soie sur bains acides.

Exemple *b*. — *Hydrazobenzol et nitrosorésorcine*. Se condensent de la même manière en une base colorante cristallisant en prismes rouges; le chlorhydrate teint la laine et la soie en nuances violettes.

Exemple *c*. — *Hydrazobenzol* et *nitroso β-naphtol*. Se condensent en une base colorante cristallisant en prismes jaunes-orangés; les sels s'emploient dans la teinture pour des tons violets bleutés.

Pour les réactions des exemples *b* et *c* on peut également remplacer l'hydrabenzol par ses homologues.

Toutes les bases ainsi obtenues se transforment, suivant les méthodes connues, en acides sulfoniques dérivés qui teignent la laine et la soie.

2° *Hydrazodérivés aromatiques* et *nitrosodérivés des amines aromatiques tertiaires.*

Exemple *a* : — *Hydrazobenzol* et *nitrosodiméthylanilène*. On obtient le composé de condensation, suivant la méthode décrite en I (*a*). La base cristallise en prismes bleus à reflet de cantharides; ses solutions sont rouges éosine à fluorescence jaune. Les sels sont colorés en vert bleu; le spectre d'absorption du chlorhydrate en solution alcoolique étendue offre trois raies correspondant aux longueurs d'ondes λ suivantes:

	n	λ
I. Rouge	2604	628.4
II. Jaune	2738	577.4
III. Vert	2849	547.0

Ces sels ne se prêtent pas très bien à la teinture; il n'en est pas de même des produits sulfoconjugués dont la solution est bleue, à fluorescence rouge et spectre d'absorption caractérisé par les bandes :

	n	λ
I. Rouge	2571	641.8
II. Jaune	2709	587.1
III. Vert	2852	573.3

Les solutions des sels alcalins sont violettes-rouges et offrent une très-belle fluorescence rouge-brique. Elles teignent la laine et la soie en bleu.

On obtient des matières colorantes analogues avec l'hydrazobenzol et la nitrosodiéthylaniline, comme avec tous les hydrazodérivés et les nitroso-amines tertiaires aromatiques.

Brevet St n° 1676.

Inscrit le 6 novembre 1886. — Exposé le 17 février 1887.

Matières colorantes du groupe de la rosaniline obtenues par la condensation de l'aldéhyde benzoïque paranitré avec des hydrocarbures.

Par le docteur Friedrich Stolz, à Munich.

Objets du brevet :

1° Préparation du triphénylemétbane mononitré et de ses homologues par condensation de l'aldéhyde benzoïque paranitré avec la benzine, le toluène et les xylènes, en présence d'acide sulfurique, à la température ordinaire ou à une douce chaleur.

2° Transformation du triphénylemétbane et de ses homologues mononitrés en triparanitrotriphénylemétbane et homologues trinitrés.

Description :

On prépare un mélange de :

Benzine	20 parties.
Acide sulfurique concentré	20 parties.
Aldéhyde paranitronibenzoïque	5 parties.

que l'on abandonne à la température ordinaire, en agitant ou remuant fréquemment, jusqu'à ce que la paranitrobenzaldéhyde ait disparu, ce qui arrive lorsque l'on opère sur de petites quantités, au bout d'un ou deux jours. On entraîne avec de la vapeur d'eau l'excès de benzine non combinée et l'on purifie le triphénylemétbane mononitré par cristallisation. Il est en minces feuillets incolores, fondant à 93-94°. Traité par l'acide nitrique, il se transforme dans le trinitrotriphénylemétbane connu. Ce dernier peut être ensuite, suivant les méthodes connues, soit oxydé en trinitrophénylecarbinol et réduit, soit réduit en paraleucaniline et transformé par oxydation en pararosaniline.

On opère de même avec le toluène ou le xylène.

Pour nitrer, on introduit le triphénylméthane paramononitré dans l'acide nitrique fumant ou dans un mélange nitrosulfurique, etc.

On se sert avantageusement du procédé suivant dans un mélange de :

Paranitrophénylemétbane	1 partie.
Acide sulfurique concentré	5 parties.

on introduit doucement, en remuant bien, un mélange intime de

Salpêtre	1 partie.
Acide sulfurique concentré	5 parties.

En ajoutant de l'eau à la masse demi-concrète, le trinitrophénylemétbane se sépare. Après cristallisation dans l'acide glacial, il fond à 207°.

Brevet F n° 3008.

Inscrit le 2 novembre 1886. — Exposé le 21 février 1887.

Perfectionnement dans la préparation du diméthylephényle-oxypyrazol (antipyrine).

Deuxième addition au brevet n° 26429.

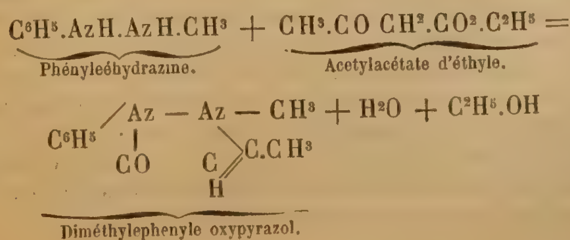
FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation du diméthylephényle-oxypyrazol consistant à faire réagir la méthylephénylehydrazine symétrique sur l'éther acétylacétique.

Description :

On peut modifier la fabrication des oxypyrazols, telle que nous l'avons décrite dans notre brevet principal, en faisant réagir des hydrazines secondaires symétriques comme par exemple la méthylephénylehydrazine symétrique sur l'éther acétylacétique, d'après la réaction suivante :



Voici comment nous opérons :

Un mélange en quantités équivalentes d'éther acétylacétique et de méthyléphenylehydrazine symétrique est chauffé au bain d'huile à 140° jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des vapeurs d'eau et d'alcool. En extrayant à l'eau, on reprend le diméthylephényle-oxypyrazol formé, offrant toutes les propriétés du composé que nous avons précédemment décrit sous ce nom.

Il se dissout bien dans l'eau et fond à 113°.

Le procédé s'applique également à l'éthylephenylehydrazine et à l'allylephéniyle hydrazine symétriques.

Brevet W n° 4567.

Inscrit le 4 janvier 1887. — Exposé le 21 février 1887.

Procédé de fabrication d'une matière colorante avec l'acide anthraquinone disulfonique.

Par le docteur H.-J. Weber, à Unterstrap b. Zurich.

Objet du brevet :

Matière colorante obtenue en traitant l'anthraquinone par l'acide sulfurique anglais à 260°, étendant ensuite de 4 à 5 volumes d'eau et traitant le liquide filtré à une température qui ne doit pas dépasser 25° par un nitrite alcalin ; on sépare le produit par le sel marin et on le sèche à 100° centigrades puis on le soumet à l'action des alcalis fondants ; la fusion est dissoute dans l'eau et la matière colorante, déplacée par l'acide chlcrhydrique, est lavée et purifiée par une nouvelle dissolution dans une lessive de soude étendue, filtrage et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Description :

On chauffe au bain d'huile à 260° un mélange de :

Anthraquinone..	1 partie.
Acide sulfurique à 66° Baumé..............................	4 à 5 parties.

Lorsqu'un échantillon prélevé dans la masse se dissout sans résidu dans l'eau, avec une coloration brune, on laisse refroidir, on étend de 4 à 5 volumes d'eau et l'on filtre pour séparer l'anthraquinone non attaquée.

Dans la liqueur filtrée, on introduit maintenant, à une température qui ne doit pas dépasser 25° centigrades, du nitrite de sodium ou de potassium, sec, en poudre fine, à raison de deux molécules de sel nitreux par molécule d'anthraquinone dissoute. Lorsque tout le nitrite est dissous et que le dégagement de vapeurs rouges a cessé, on ajoute du sel marin, en léger excès, on agite bien et on laisse ensuite reposer. Il se précipite des flocons bruns froncés et si la liqueur est suffisamment saturée de sel, elle filtre légèrement teintée en jaune. On recueille le précipité et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer plus vivement; on exprime et l'on sèche à 100° jusqu'à ce que la masse se pulvérise et passe aisément au tamis.

Le produit est introduit maintenant, par petites fractions, dans l'hydrate alcalin fondu, à raison de 2 parties de ce dernier pour une partie du dérivé anthraquinonique. On chauffe jusqu'à ce que la masse ait pris une consistance de bouillie et qu'un échantillon, dissous dans l'eau et acidulé par l'acide chlorhydrique fournisse un liquide filtré clair, légèrement teinté de jaune; si ce liquide était plus ou moins brûnâtre, il faudrait continuer à chauffer ou ajouter une nouvelle dose d'alcali.

La fusion refroidie est dissoute dans l'eau ; la liqueur filtrée précipitée par l'acide chlorhydrique et la matière colorante recueillie sur filtre et lavée. On la reprend pour purification par une lessive de soude étendue (une à deux parties de cristaux de soude

pour 100 parties d'eau) ; la liqueur filtrée est bien acidulée par l'acide chlorhydrique et la matière colorante bien lavée est conservée à l'état de pâte.

La couleur se dissout dans les alcalis en brun foncé ; elle teint le coton mordancé à l'alun en nuances rouge brun.

Brevet B n° 7126.

Inscrit le 21 octobre 1886. — Exposé le 21 février 1887.

Transformation des diamidobenzophénones tétraméthylée et tétra-éthylée en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.

FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Addition au brevet n° 26429.

Objet du brevet :

Transformation des benzophénones diamidées-tétraalkylées, en dérivés correspondants de la thiobenzophénone en préparant d'abord, à l'aide du chlorure phosphoreux de l'oxychlorure de phosphore, du gaz phosgène ou d'autres agents analogues, les dérivés halogénés indiqués dans le brevet principal n° 26429, puis en faisant réagir ces dérivés sur l'hydrogène sulfuré ou sur les sulfures ou sulfhydrates des métaux alcalins.

Description :

EXEMPLE I. — On chauffe doucement un mélange de :

Tétraéthylediamidobenzophénone	100 parties.
Oxychlorure de phosphore	32 parties.
Toluène	400 parties.

Jusqu'à parfaite transformation en dérivé halogéné bleu de la base acétonique (Voir notre brevet principal). — Dans le mélange qui se trouve maintenant au bain-marie bouillant, on envoie, en remuant continuellement, un courant de gaz hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans la masse, cesse de se dissoudre en bleu dans l'eau froide. On ajoute alors un peu d'eau, de la soude jusqu'à neutralisation, et l'on entraîne le toluène par un courant de vapeur. La thio-kétone reste comme masse granulée brune et peut être purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Pour préparer la tétraméthyle diamidothiobenzophénone, on emploie :

Tétraméthylediamidobenzophénone	100 parties.
Oxychlorure de phosphore	38 parties.
Toluène	400 parties.

et l'on opère comme ci-dessus.

EXEMPLE II. — Dans une dissolution de :

Tétraméthylediamidobenzophénone	100 parties.
Chloroforme	400 parties.

on introduit peu à peu, à la température de 15 à 20° centigrades.

Phosgène	37 parties.

Lorsque le dégagement de gaz carbonique a cessé on ajoute à la liqueur bleue qui a pris naissance :

Sulfure de sodium cristallisé	90 parties.

et l'on agite jusqu'à parfaite transformation en thio-kétone ce que l'on constate comme il est dit dans l'exemple I.

La couche de chloroforme, au sein de laquelle une partie de la thio-kétone s'est déposée, est séparée de la liqueur saline et réduite à peu près de moitié par distillation. Après refroidissement la thio-kétone est séparée mécaniquement du liquide mère.

Brevet J n° 1423.

Inscrit le 23 octobre 1886. — Exposé le 21 février 1887.

Préparation d'une matière colorante dénommée styrogallol à l'aide de l'acide gallique ou du tannin.

Par M. Emil Jacobson, à Berlin.

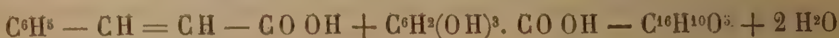
Objets du brevet :

1° Préparation d'une matière colorante obtenue en chauffant l'acide gallique ou le tannin avec l'acide cinnamique, en présence d'agents de condensation (Acide sulfurique).

2° Transformation de la matière colorante obtenue suivant (1) en acide sulfonique par l'action de l'acide sulfurique fumant.

Description :

L'acide cinnamique et l'acide gallique se condensent avec la plus grande facilité, en présence d'un agent déshydratant, suivant l'équation :



$$C^6H^5 - CH = CH - CO\,OH + C^6H^2(OH)^3.\ CO\,OH - C^{16}H^{10}O^5 + 2\ H^2O$$

Dans les mêmes conditions, le tannin (acide digallique) engendre le même produit de condensation.

Exemple. — un mélange de :

Acide cinnamique...........................	10 parties (1 molécule).
Acide gallique............................	17 parties (1 molécule).
Acide sulfonique concentré..................	150 parties.

est chauffé pendant 2 ou 3 heures au bain-marie à 45-55°

La fusion colorée en jaune rouge intense est versée dans une grande masse d'eau ; il se précipite alors une poudre verte pâle, formée d'aiguilles microscopiques, qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante aiguisée d'un peu d'acide acétique.

Le produit de la réaction, *styrogallol*, est quasi insoluble dans la plupart des solvants neutres, à l'exception de l'alcool bouillant, de l'acide acétique glacial et de l'aniline.

Il cristallise de l'alcool en petites aiguilles jaune clair, qui ne fondent pas encore à 360° et qui subliment à température plus élevée, presque sans décomposition, en aiguilles jaune orangé.

Le styrogallol se dissout dans l'ammoniaque ou dans les lessives d'alcalis fixes en beau vert, passant au bleu, puis au rouge lorsque l'on chauffe.

L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune orangé ; à chaud, il l'oxyde avec dégagement de gaz sulfureux.

Traité par l'anhydride acétique, le styrogallol se transforme en un dérivé triacétylé de la formule $C^{22}H^{16}O^8$ cristallisant en aiguilles concentriques jaune pâle.

Le rendement en styrogallol, aussi bien avec le tannin qu'avec l'acide pyrogallique, atteint 90 à 92 pour 100 de la théorie.

Les nuances que produit le styrogallol ressemblent à celles que l'on obtient avec la nitroalizarine ; suivant les mordants, elles sont jaunes ou brunes presque noires. Elles résistent absolument au savon.

On peut transformer le styrogallol au moyen d'acide sulfurique fumant, de chlorhydrine sulfurique, etc., en acides sulfoniques ; assez peu solubles dans l'eau froide, bien solubles dans l'eau chaude et qui teignent la laine en nuances jaune clair.

Brevet C n° 1945.

Inscrit le 13 juillet 1886. — Exposé le 28 février 1887.

Perfectionnements dans la préparation de couleurs azoïques bleues noires.

Addition au brevet n° 39029.

Par Léopold Casella et C[e], à Francfort-sur-Mein.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de matières colorantes obtenues en faisant réagir les diazo-dérivés de l'acide sulfanilique, de l'acide métaamidophénylesulfonique, des acides ortho et paratoluidinesulfoniques, des acides xylidine, benzidine et tolidinesulfoniques sur l'α-naphtylamine, diazotant la couleur azoïque ainsi obtenue et combinant ce diazo-dérivé avec l'α ou le β-naphtol ou leurs acides mono ou disulfoniques.

Description :

On traite :

Acide métaamidophénylesulfonique (sel de sodium)..... 29 kil., 5.

ou une quantité équivalente de l'un des acides amidosulfoniques, en solution aqueuse par :

Acide chlorhydrique.................................. 25 kilogrammes.
Nitrite de sodium.................................... 7 kilogrammes.

et l'on verse cette dissolution diazoïque dans une liqueur préparée avec :

Chlorhydrate d'α-naphtylamine.......................... 18 kilogrammes.
Eau.. Quantité suffisante.

Après avoir légèrement chauffé, on précipite l'acide amidoazoïque formé par le sel, on filtre et on le redissout dans :

Soude caustique...................................... 4 kilogrammes.
Eau.. 500 litres.

Dans cette liqueur chauffée à 30° centigrades environ, l'on ajoute successivement :

Nitrite de sodium.................................... 7 kilogrammes.
Acide chlorhydrique.................................. 25 kilogrammes.

Il se sépare un précipité brun d'acide diazoazoïque que l'on introduit dans une liqueur maintenue légèrement alcaline, tenant en dissolution une quantité équivalente d'un naphtol ou d'un acide naphtolsulfonique.

La matière colorante formée est isolée et purifiée suivant les procédés connus.

Brevet E n° 1840.

Inscrit le 27 octobre 1886. — Exposé le 28 février 1887.

Préparation d'homologues de la benzidine.

Par Ewer et Pick, à Berlin.

Objets du brevet :

1° Préparation d'homologues de la benzidine obtenus en chauffant à une température supérieure à 250°, une molécule de bromhydrate ou de chlorhydrate de benzidine avec

une à quatre molécules d'alcool méthylique, éthylique, protylique, butylique, amylique ou benzylique ou un mélange de ces alcools.

2° Préparation d'homologues de la benzidine en chauffant à une température supérieure à 250° une molécule de chlorhydrate ou de bromhydrate basiques de la benzidine avec l'un des alcools indiqués ci-dessus, ou un mélange de ces alcools.

Description :

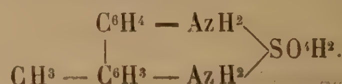
1° Dans un autoclave émaillé, on introduit, par exemple, une molécule de chlorhydrate de benzidine, une molécule de benzidine et deux molécules d'alcool méthylique.

On chauffe pendant 6 heures à 220-250°, puis on laisse refroidir jusque vers 150° et l'on ouvre la soupape pour donner issue à la vapeur d'eau formée. On porte alors la température à 270-320° pendant 48 heures.

Le produit de la réaction offre l'aspect d'une masse brunâtre qui se dissout, à un faible résidu près, dans l'acide chlorhydrique étendu.

La liqueur filtrée est traitée par du sulfate de sodium jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus, par double décomposition, de sulfate insoluble de benzidine méthylée.

Le sulfate de cette base a la composition.



$$\begin{array}{l} C^6H^4 - AzH^2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad > SO^4H^2. \\ CH^3 - C^6H^3 - AzH^2 \end{array}$$

La base elle-même est en paillettes d'un blanc grisâtre, fondant à 126°.

2° Dans un autoclave émaillé l'on chauffe pendant 48 heures à 270-320°, un mélange de 1 molécule de benzidine et de 2 molécules de bromure d'éthyle.

La base obtenue offre les propriétés de l'éthyle benzidine préparée par Schülz au moyen de l'orthonitroéthylebenzine. Le sulfate de cette base est assez soluble dans l'eau surtout aiguisée d'acide chlorhydrique et chaude.

La réaction se passe de même avec l'un quelconque des alcools iudiqués plus haut.

Elle permet d'introduire dans le radical diphényl de 1 à 4 radicaux alcooliques, semblables ou différents.

Brevet A n° 1564.

Inscrit le 1er novembre 1886. — Exposé le 28 février 1887.

Matières colorantes rouges préparées avec l'isoquinoléine.

ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Matières colorantes rouges obtenues en chauffant un mélange d'isoquinoléine et de quinaldine (ou toluquinaldine, xyloquinaldine, ψ cumoquinaldine) avec le trichlorure ou le bibromochlorure de benzyle.

Description :

Les proportions à employer sont :

Isoquinoléine	10 parties.
Quinaldine	11 —
Ou toluquinaldine	11,5 —
Ou xyloquinaldine	12 —
Ou ψ-cumoquinaldine	12,5 —
Chlorure de zinc	5 —
Trichlorure de benzyle	15 —

Le trichlorure de benzyle est introduit peu à peu dans le mélange chauffé à 120-130° et soigneusement remué.

La fusion est traitée par un lait de chaux et un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'huile.

On filtre alors à chaud et l'on acidule la liqueur avec 4-6 parties d'acide chlorhydrique.

Par le refroidissement, la matière colorante se sépare à l'état cristallisé.

Brevet O n° 827.

Inscrit le 9 décembre 1886. — Exposé le 3 mars 1887.

Matières colorantes azoïques rouge écarlate, obtenues par la réaction du tétrazodiphényle et du tétrazoditolyle sur la résorcine.

Par K. Oehler, à Offenbach-sur-Mein.

Objet du brevet :

Voir le titre.

Description :

Le tétrazodiphényle et le tétrazodiphényle s'unissent à la résorcine, en liqueur neutre ou légèrement alcaline, pour engendrer des matières colorantes bidiazoïques, qui se distinguent de toutes les couleurs azoïques aujourd'hui connues, dont la résorcine est l'un des constituants, parce qu'elles jouissent au plus haut degré de la propriété de se fixer sur le coton non mordancé, sur bain de savon, et que les nuances ainsi obtenues résistent au savon mieux qu'aucune des couleurs azoïques dérivées du diphényle ou du ditolyle. Elles se distinguent aussi très nettement de la couleur obtenue avec l'acide tolidinesulfonique et la résorcine (voir brevet 29957) laquelle ne teint pas le coton non mordancé mais monte sur la laine en bain acide; nos nouvelles couleurs ne se prêtent pas à cette dernière application en raison de leur insolubilité dans les acides étendus.

Exemple de préparation. — On divise aussi parfaitement que possible :

Sulfate de benzidine	28 kil., 2.
Dans eau	500 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	25 kilogrammes.

et l'on ajoute lentement, à ce bain bien refroidi, une dissolution préparée avec :

Nitrite de sodium	14 kilogrammes.
Eau	50 litres.

La liqueur de tétrazodiphényle ainsi obtenue est coulée lentement dans une dissolution bien refroidie de :

Résorcine	22 kilogrammes.
Soude calcinée (Na^2CO^3)	26 kilogrammes.
Eau	500 litres.

La matière colorante se sépare en flocons brun rouge cristallins que l'on filtre, exprime et sèche. Elle teint le coton non mordancé sur bain de savon alcalin en nuances écarlates vives.

On obtient une couleur analogue, à ton plus bleuté, en remplaçant, dans la préparation ci-dessus, les 28 kil. 2 de sulfate de benzidine par 31 kilogrammes de sulfate de tolidine.

Brevet W n° 4576.

Inscrit le 12 janvier 1887. — Exposé le 3 mars 1887.

Procédé pour séparer la paratoluidine de ses mélanges avec l'orthotoluidine et l'aniline.

Par A. WULFING, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Séparation de la paratoluidine contenue dans les mélanges de deux ou de trois alcaloïdes en transformant l'aniline et l'orthotoluidine en acides sulfoniques; à cet effet, l'on chauffe soit les alcaloïdes, soit leurs sulfates avec de l'acide sulfurique. On sépare ensuite les acides sulfoniques de la paratoluidine demeurée intacte à l'état de sulfate, en alcanilisant le produit de la réaction et entraînant l'alcaloïde déplacé au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

Description :

Un mélange d'alcaloïdes avec molécules égales d'acide sulfurique est chauffé pendant 4 à 5 heures au bain d'air, à une température de 170-175°. Dans ces conditions, l'aniline et l'orthotoluidine seules se sulfoconjuguent, tandis que la paratoluidine reste à l'état de sulfate. Ce n'est qu'à une température plus élevée, maintenue pendant longtemps, que le sulfate de paratoluidine se métamorphose en acide paratoluidinesulfonique.

On part des bases libres ou transformées d'abord en sulfates. Le procédé s'applique surtout à la toluidine brute contenant de 35 à 40 pour 100 de paratoluidine et aux échappés de la cuite de fuchsine.

L'alcaloïde est mélangé, dans des vases doublés de plomb, avec un poids égal d'acide sulfurique anglais; si l'on opère avec les sulfates, on mélange ceux-ci avec la moitié de leur poids d'acide sulfurique. Les sulfates eux-mêmes se préparent en saturant l'alcaloïde par de l'acide sulfurique convenablement dilué; après refroidissement, on essore les cristaux et on les presse.

De quelque manière que l'on ait préparé le mélange, on le dispose, sur des plateaux, dans un bain d'air chauffé régulièrement à 170-175°, jusqu'à ce qu'un échantillon, traité par la soude caustique, livre à la distillation de la paratoluidine pure.

On extrait alors les plateaux et l'on traite leur contenu, qui présente l'aspect d'une masse grise agglomérée, par un excès de lait de chaux. On entraîne la paratoluidine, dans un appareil distillatoire approprié, au moyen d'un courant de vapeur d'eau. La distillation achevée, on passe le résidu de l'alambic au filtre-presse, pour séparer le plâtre d'avec les sels calcaires des acides amidosulfoniques formés. Ceux-ci peuvent être employés à la fabrication de couleurs azoïques ou bien soumis à la distillation sèche pour régénérer l'orthotoluidine ou un mélange d'aniline et d'orthotoluidine.

Brevet C n° 2091.

Inscrit le 21 septembre 1886. — Exposé le 7 mars 1887.

Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtolmonosulfonique.

Par L. CASSELLA et C^e, à Francfort-sur-Mein.

Objet du brevet :

Nouvel acide naphtol monosulfonique (F) obtenu en chauffant l'acide α-naphtalinedisulfonique avec des alcalis à une température inférieure à 300° centigrades.

Description :

On chauffe l'α-naphtylaminedisulfonate de sodium avec 4 fois son poids de soude caustique à 50 pour 100 et l'on chauffe à 200-250° jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse, acidulé et extrait par l'éther, cède à ce solvant des traces de dioxynaphtaline. Un autre moyen de reconnaître la fin de la réaction consiste à traiter un échantillon pesé et débarrassé de gaz sulfureux par le diazoxylène, et à déterminer ainsi la quantité d'acide naphtolsulfonique formée qui doit équivaloir à la quantité d'acide naphtylaminesulfonique pris en charge.

La fusion est reprise par 8 parties d'eau environ, acidulée par HCl et débarrassée de SO^2 par ébullition.

La solution ainsi obtenue peut être employée telle quelle à la préparation des couleurs azoïques. Par le refroidissement, la plus grande partie du sel de sodium de l'acide F cristallise.

La quantité d'alcali à employer pour cette réaction et la température à laquelle il faut opérer peuvent varier dans de larges limites; on peut aussi bien travailler en vase clos qu'en vase ouvert, la formation de l'acide F ne dépendant pas essentiellement des quantités d'alcali ou d'eau, mais plutôt de la température qui ne doit pas dépasser 300°.

On peut aussi remplacer l'hydrate de sodium par l'hydrate de potassium et le sel sodique de l'acide naphtalinedisulfonique par d'autres sels. L'important est d'interrompre la réaction au moment voulu comme il a été indiqué plus haut.

Les solutions alcalines de l'acide F offrent un dichroïsme bleu pur; le perchlorure de fer précipite les solutions neutres en brun foncé. L'acide nitreux transforme l'acide F en un composé nitrosé qui, traité suivant le procédé du brevet D. R. P., n° 28065, engendre une matière colorante verte.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide naphtolsulfonique F en dichloronaphtaline fondant à 114° centigrades.

Les couleurs azoïques préparées avec cet acide se distinguent par leur puissance colorante et leur solidité.

Brevet A n° 1621.

Inscrit le 26 janvier 1887. — Exposé le 10 mars 1887.

Matières colorantes jaunes résultant de la condensation d'acides hydrazinesulfoniques avec l'isatine et la méthylisatine.

ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes jaunes obtenues en condensant l'isatine ou la méthylisatine (P. R., n° 25736) avec les hydrazines dérivées de l'acide sulfanilique, de l'acide métaamidobenzolsulfonique, des acides orthotoluidineparasulfonique, paratoluidineorthosulfonique, α-naphtylaminesulfonique, β-naphtylaminesulfonique (P. R., n° 22547), β-naphtylamineparasulfonique et benzidinedisulfonique.

Description :

Les matières colorantes que l'on obtient par la condensation des hydrazines aromatiques sulfoconjuguées avec l'isatine et la méthylisatine teignent la laine, sur bains acides, en nuances jaunes. La formation de ces matières colorantes a lieu lorsque l'on chauffe, en liqueur aqueuse, des molécules égales d'isatine (ou de méthylisatine et de l'un des acides hydrazinesulfoniques ci-dessous. Les produits s'obtiennent aisément cristallisés.

Voici les nuances fournies par les hydrazines dérivées des acides :

Métaamidobenzolsulfonique	Jaune verdâtre.
Paraamidobenzolsulfonique	Id.
Orthotoluidineparasulfonique	Jaune pur.
Paratoluidineorthosulfonique	Id.
β-naphtylamineparasulfonique	Id.
Benzidinedisulfonique	Id.
α-naphtylaminesulfonique	Jaune orangé.
β-naphtylaminesulfonique (P.R. 22547)	Id.

Les couleurs correspondantes de la méthylisatine sont de nuances presque identiques.

Exemple :

Soit à préparer la matière colorante dérivée de l'isatine et de l'acide phénylehydrazineparasulfonique.

On délaie intimement dans :

Eau	500 litres.
Acide phénylhydrazineparasulfonique	10 kilogrammes.
Isatine	7 kil., 8.

On élève peu à peu la température jusqu'à l'ébullition. Après neutralisation de la liqueur par la soude calcinée, on déplace la matière colorante par le sel marin, on la lave et on la dessèche.

Brevet A n° 1620.

Inscrit le 26 janvier 1887. — Exposé le 10 mars 1887.

Matières colorantes orangées et rouges obtenues par la réaction de la phénanthrènequinone avec les hydrazines sulfoniques aromatiques.

Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objet du brevet :

Matières colorantes orangées et rouges obtenues en conduisant la phénanthrènequinone avec les hydrazines aromatiques sulfoconjuguées dérivées des acides amidosulfoniques suivants :

Acide sulfanilique.
Acide métaamidophénylesulfonique.
Acide orthotoluidineparasulfonique.
Acide paratoluidineorthosulfonique.
Acides α-naphtylaminesulfoniques.
Acide β-naphtylaminesulfonique (P.R., n° 22547).
Acide β-naphtylamineparasulfonique.
Acide benzidinedisulfonique.

Description :

Nous avons reconnu que les produits de condensation obtenus avec les réactifs ci-dessus fournissent des sels alcalins solubles dans l'eau, utilisables comme matières colorantes. Tous teignent la laine sur bain acide, en nuances qui, suivant l'acide hydrazinesulfonique employé, varient de l'orangé au rouge.

Ces couleurs résistent aux alcalis et aux acides, et la laine épuise complètement les bains de teinture.

Les acides hydrazinesulfoniques se préparent, suivant les méthodes usuelles, par réduction des acides diazosulfoniques au moyen du chlorure d'étain ou du gaz sulfureux.

Les acides hydrogènesulfoniques nouveaux, dont il est question ci-dessous, ont tous été obtenus ainsi.

Les matières colorantes elles-mêmes se forment en chauffant, en liqueur aqueuse, une molécule de phénanthrènequinone avec deux molécules d'acide hydrazinesulfonique.

Dans ce qui suit, nous ne parlerons que de ceux de ces acides qui nous ont fourni des matières colorantes utilisables.

1. L'acide phénylehydrazineparasulfonique et

2. L'acide phénylehydrazinemétasulfonique, engendrent avec le phénanthrène des couleurs orangées.

3. L'acide orthotolylehydrazineparasulfonique et

4. L'acide paratolylehydrazineorthosulfonique, composés incolores, cristallisés, qui résultent de la réduction des acides orthodiazotoluèneparasulfonique et paradiazotoluène-orthosulfonique, se combinent également avec le phénanthrène pour donner des couleurs orangées.

5. L'acide hydrazinesulfonique dérivé de l'acide β-naphtylaminesulfonique du brevet nº 22.547 et

6. L'acide hydrazinesulfonique de l'acide β-naphtylaminesulfonique, qui, tous deux, cristallisent en feuillets brillants, donnent avec le phénanthrène des rouges orangés.

7. L'acide hydrazinesulfonique de l'acide naphtionique, qui est en cristaux brillants, peu solubles dans l'eau, se condense avec le phénanthrène en une couleur rouge foncé.

8. L'acide benzidinesulfonique (obtenu avec l'acide métanitrobenzinesulfonique) fournit un acide diphénylehydrazinesulfonique qui se condense, avec le phénanthrène, en une couleur brun rouge.

Comme exemple de préparation de matière colorante, soient employés :

Acide α-hydrazinenaphtaline α-sulfonique (de l'acide naphtionique).	50 kilogrammes.
Pâte de phénanthrènequinone, 150 kilogrammes, contenant substance sèche	20 kilogrammes.
Eau	1500 litres.

On agite soigneusement pour obtenir une bouillie bien homogène. On chauffe lentement jusqu'à l'ébullition de la liqueur. On obtient ainsi une dissolution claire, rouge foncé; on neutralise par la soude calcinée, on déplace la matière colorante par le sel, filtre, exprime et sèche.

Brevet A nº 1583.

Inscrit le 1er décembre 1886. — Exposé le 10 mars 1887.

Matières colorantes azoïques teignant directement le coton sur bain alcalin en nuances violettes et bleues.

Actiengeselslchaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objet du brevet :

Matières colorantes teignant le coton non mordancé obtenues en combinant le dérivé tétrazoïque du paradiamidoazobenzolsymétrique de Nietski avec deux molécules d'acide α-naphtylaminesulfonique. α-naphtolsulfonique et β-naphtolsulfonique R.

Description :

Nous avons trouvé que le diamidoazobenzol obtenu par Nietzky (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch.*) peut être transformé en dérivé tétrazoïque qui se combine aux acides naphtylamine ou naphtolsulfonique pour engendrer des couleurs qui teignent le coton non mordancé, en bains de savon.

Exemples :

I. — On prépare une dissolution tétrazoïque avec :

Paradiamidoazobenzol...........	2 kil., 12, dans 100 litres d'eau.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé.	5 kilogrammes, id.
Nitrite de sodium...............	1 kil., 38, dans 20 litres d'eau.

On la fait réagir sur une liqueur préparée avec :

α-naphtylaminesulfonate de sodium....................	6 kil., 5.
Sel de soude..	1 kil., 5.
Eau..	200 litres.

Après douze heures de contact, on porte la liqueur jusqu'à l'ébullition; on déplace la matière colorante par le sel, etc.

II. — En remplaçant dans la préparation ci-dessus l'α-naphtylaminesulfonate de sodium par :

α-naphtolmonosulfonate de sodium....................	5 kilogrammes.

on obtient une couleur peu soluble dans l'eau qui teint le coton en violet.

III. — Le tétrazoazobenzol préparé suivant I, combiné avec :

β-naphtoldisulfonate de sodium R....................	7 kilogrammes.

fournit une couleur bleue qui teint également le coton sur bain de savon.

Brevet A n° 1399.

Inscrit le 27 janvier 1887. — Exposé le 10 mars 1887.

Matières colorantes azoïques mixtes dérivées des combinaisons tétrazoïques du diphényle ou du ditolyle.

Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objet du brevet :

Matières colorantes azoïques mixtes obtenues en combinant le tétrazodiphényle ou le tétrazoditolyle avec une molécule des acides métaamidobenzolsulfonique, paraamidobenzolsulfonique, p. toluidine o. sulfonique, o. toluidine p. sulfonique, α-naphtolsulfonique, β-naphtolmono ou disulfonique, puis en faisant agir le produit intermédiaire ainsi obtenu sur une molécule des composés suivants : acide naphtylaminesulfonique, phénol, résorcine, naphtol, acides naphtolmonosulfonique et naphtoldisulfonique, salicylique et oxynaphtoïque.

Description :

Les couleurs mixtes, préparées suivant le présent brevet, teignent toutes les fibres végétales non mordancées sur bain de savon. Nous extrayons de la liste très étendue de nouvelles couleurs que l'on obtient par notre procédé les exemples suivants :

I. — *Benzidine, acide m. amidobenzinesulfonique et acide α-naphtylaminesulfonique.*

On prépare le chlorure de tétrazodiphényle avec :

a)	Benzidine..	18 kil., 4.
	Acide chlorhydrique à 21° Baumé..................	55 kilogrammes.
	Eau..	600 litres.
b)	Nitrite de sodium..................................	14 kilogrammes.
	Eau..	Quantité suffisante.

La liqueur, étendue à 1000 litres, est mise à réagir sur une dissolution de :

c) Métaamidobenzolsulfonate de sodium	20 kilogrammes.
Acétate de sodium	40 kilogrammes.
Eau	500 litres.

On agite soigneusement; au bout d'une heure environ, la formation du produit intermédiaire est achevée; il est en un précipité jaune orangé, insoluble, que l'on sépare et que l'on introduit doucement dans une liqueur préparée avec :

d) α-naphtylaminemonosulfonate de sodium	35 kilogrammes.
Sel de soude	20 kilogrammes.
Eau	500 litres.

Après avoir bien agité, on laisse un temps de repos, puis on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition; on filtre, on sale et on recueille la matière colorante, qui teint le coton sur bain de savon en jaune rouge.

II. — *Benzidine, acide m. amidobenzolsulfonique et acide α-naphtolmonosulfonique.*

La liqueur *d* de l'exemple I est remplacée par une liqueur contenant :

α-naphtolmonosulfonate de sodium	26 kilogrammes.

La couleur obtenue teint en rouge violacé.

III. — *Benzidine, acide métaamidobenzolsulfonique et acide β-naphtoldisulfonique R.*

On remplace l'α-naphtylaminemonosulfonate de sodium de l'exemple I, liqueur *d*, par :

β-naphtoldisulfonate de sodium R	37 kilogrammes.

La couleur obtenue teint le coton sur bains de savon en violet rouge.

IV. — *Benzidine, acide paraamidobenzolsulfonique et acide β-naphtylamine-sulfonique* (*P. R.* 22547).

On prépare comme en I la combinaison intermédiaire du tétrazodiphényle avec l'acide p. amidobenzolsulfonique (acide sulfanilique). On le fait réagir sur la liqueur *d* composée avec :

β-naphtylaminesulfonate de sodium	35 kilogrammes.
Sel de soude sec	20 kilogrammes.
Eau	500 litres.

La couleur obtenue est brune orangée.

V. — *Benzidine, acide paraamidobenzolsulfonique et phénol.*

Le produit intermédiaire de l'exemple IV est mis à réagir avec :

Phénol	10 kilogrammes.
Soude caustique à 40° Baumé	14 kilogrammes.
Sel de soude	20 kilogrammes.

La couleur obtenue est jaune.

VI. — *Benzidine, acide parasulfanilique et acide salicylique.*

En remplaçant le phénol de l'exemple V par :

Acide salicylique	15 kilogrammes,

on obtient aussi une couleur jaune.

VII. — *Tolidine, acide parasulfanilique et acide α-naphtolsulfonique.*

On prépare le tétrazoditolyle exactement comme le tétrazodiphényle, en remplaçant la benzidine par :

Tolidine.. 21 kil., 2.

Le produit intermédiaire est obtenu avec :

Acide sulfanilique (sel de sodium).................... 20 kilogrammes.

et la matière colorante finale avec :

α-naphtolsulfonate de sodium...................... 26 hilogrammes.

Les nuances sont bleues violettes.

VIII. — *Tolidine, acide sulfanilique et acide β-naphtolmonosulfonique* (acide de Schaeffer).

La matière colorante obtenue teint en violet rouge.

IX. — *Benzine, acide paratoluidine o. sulfonique et acide β-naphtolmonosulfonique.*

Couleur rouge violette.

X. — *Benzidine, acide p. toluidine o. sulfonique et acide α-naphtolmonosulfonique.*

Couleur violette un peu plus rouge que la précédente.

XI. — *Benzidine, acide p. toluidine o. sulfonique et acide β-naphtoldisulfonique R.*

Couleur violette très bleutée.

XII. — *Benzidine, acide o. toluidine parasulfonique et acide β-naphtolmonosulfonique* (Schaeffer).

Couleur violette.

XIII. — *Benzidine; acide o. toluidine parasulfonique et acide α-naphtolsulfonique.*

Couleur rouge violette.

XIV. — *Benzidine, acide o. toluidine parasulfonique et acide β-naphtoldisulfonique R.*

Couleur bleue violacée.

XV. — *Benzidine, acide α-naphtolsulfonique et acide α-naphtylaminesulfonique.*

Couleur rouge brune.

XVI. — *Benzidine, acide α-naphtolmonosulfonique et acide β-naphtylaminesulfonique.*

Couleur semblable à la précédente.

XVII. — *Benzidine, acide α-naphtolmonosulfonique et résorcine.*

Couleur brune rouge.

XVIII. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et acide salicylique.*

Couleur brune.

XIX. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et résorcine.*

Couleur brune violette.

XX. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et α-naphtol.*

Couleur violette bleue.

XXI. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et acide β-naphtolmonosulfonique* (Schaeffer).

Couleur bleue violette.

XXII. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et acide β-naphtoldisulfonique R.*

Couleur bleue pure.

XXIII. — *Tolidine, acide α-naphtolmonosulfonique et acide naphtylaminesulfonique.*
Couleur rouge violetée.

XXIV. — *Benzidine, acide β-naphtolmonosulfonique* (Schaeffer) *et acide α-naphtylaminesulfonique.*
Couleur rouge brune.

XXV. — *Benzidine, acide β-naphtolmonosulfonique* (Schaeffer) *et acide β-naphtoldisulfonique R.*
Couleur bleue pure.

XXVI. — *Benzidine, acide β-naphtolmonosulfonique* (Schaeffer) *et résorcine.*
Couleur rouge brune.

XXVII. — *Benzidine, acide β-naphtoldisulfonique R et acide α-naphtylaminesulfonique.*
Couleur rouge violette.

XXVIII. — *Benzidine, acide β-naphtoldisulfonique R et acide α-naphtolsulfonique.*
Couleur bleue.

XXIX. — *Tolidine, acide β-naphtoldisulfonique R et acide α-oxynaphtoïque.*
Couleur brune violacée.

XXX. — *Tolidine, acide β-naphtoldisulfonique R et acide α-naphtylaminesulfonique.*
Couleur violette.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 18 avril 1887. — Les membres de la conférence internationale de photographie céleste assistent à la séance.

M. le Président de l'Académie, M. Janssen, prend la parole en ces termes :

« Messieurs,

« L'Académie vous souhaite la plus cordiale bienvenue. Elle vous remercie d'avoir répondu avec un empressement si grand et si unanime à son appel. Si l'on considère le nombre de nos hôtes et la situation, l'illustration de la plupart d'entre eux, on peut dire que l'attente de l'Académie a été dépassée et que le succès de l'entreprise dont elle a accepté le patronage est assuré.

« Cette entreprise, Messieurs, est digne d'un aussi illustre concours. La carte des cieux, déduite de documents impersonnels, permanents, où les astres eux-mêmes enregistrent leur situation et leur éclat, formera un monument sans précédent dans la science. Pour moi qui, depuis plus de douze années déjà, à l'exemple de savants illustres, les Arago, les Faye, ai pressenti ce rôle et cherché à diriger l'astronomie dans cette voie, je m'en réjouis tout particulièrement.

« Aujourd'hui la cause est enfin gagnée : les astronomes paraissent comprendre tous les services qu'ils peuvent attendre de la photographie. Un des plus grands sera de les affranchir de longues et souvent pénibles observations, et de leur rendre toute la liberté de leur esprit pour l'étude et la solution des hautes questions que l'étude de l'univers pose aujourd'hui si belles et si nombreuses.

« Aussi, Messieurs, croyez-le bien, votre présence ici a une portée qui dépasse de beaucoup celle de l'objet spécial qui vous amène. Vous venez consacrer une méthode nouvelle, vous venez affirmer une révolution qui ne sera pas moins féconde que celle qui a signalé l'introduction des lunettes en astronomie. Alors, comme aujourd'hui, il y

eut bien des résistances opposées; alors, comme aujourd'hui, la vérité a triomphé à l'immense profit de la science.

« Que l'astronomie entre donc à pleines voiles dans cette voie féconde. Elle y trouvera, outre ce qu'elle y cherche actuellement, des découvertes imprévues; car l'esprit humain n'a jamais employé, sans fruits inattendus, une méthode profondément nouvelle, sans parler même de tout ce qu'il y a de fécond dans les comparaisons que permettent les moyens multiples d'atteindre un même but, etc. »

— M. Struve, au nom des membres de la conférence présents à la séance, remercie l'Académie et M. le président de l'accueil qui leur est fait.

— Sur une unité de temps absolue. Étalons électriques de temps et chronoscopes des variations, par M. Lippmann.

— M. de Jonquières fait une addition à sa note du 12 avril sur des observations faites à la mer avec le gyroscope collimateur.

— Réponse aux observations de M. H. Faye (14 mars) sur la théorie des trombes ascendantes, par M. D. Colladon.

— Observations solaires faites à Rome pendant le premier trimestre de l'année 1887. Note de M. Tacchini.

— Étude thermodynamique des propriétés générales de la matière. Mémoire de M. Félix Lucas.

— Sur l'antipyrine contre la douleur. Note de M. Germain Sée.

« L'antipyrine découverte par Knorr, en 1884, a pour formule $C^{11}A^{12}Az^{2}O$, et pour mode d'action un pouvoir réfrigérant rapide, mais passager, dans les fièvres où elle ne saurait d'ailleurs lutter avec la quinine; c'est à ce titre d'antithermique qu'elle a aussi été employée contre le rhumatisme fébrile, où elle peut soutenir le parallèle avec le salicylate de soude, qui, dans les cas graves, agit néanmoins plus sûrement, plus vite, quoique peut-être avec quelques inconvénients. Mais cette propriété hypothermique ne présente plus aujourd'hui qu'un intérêt secondaire en regard des effets remarquables que nous avons vu se produire sur d'autres éléments morbides que la fièvre, particulièrement sur la douleur. Pour s'en assurer, il suffit d'appliquer le remède à ce genre d'affections rhumatismales ou goutteuses qui ne sont marquées que par l'arthrite douloureuse, ou mieux encore aux états nerveux qui ne sont caractérisés que par la douleur.

« Or, sur quinze malades affectés de rhumatisme lent et sans fièvre avec ou sans hydarthrose, qui avaient été traités inutilement par les pointes de feu, par le salicylate de soude, la douleur avec l'engorgement articulaire disparut en quelques jours, sans récidive aucune, quand on eut le soin de continuer encore la médication à petite dose pendant une semaine environ. Les mêmes effets furent observés dans les accès de goutte aigüe, greffés ou non sur la goutte chronique avec dépôts uratiques; l'antipyrine à la dose de 4 grammes à 6 grammes fit cesser la douleur et le gonflement articulaire en deux à quatre jours, sans produire sur le cœur et les reins le moindre dommage.

« Mais c'est surtout dans les troubles nerveux de la sensibilité que l'antipyrine produit le maximum d'action. Une première série de quatorze observations relatives aux douleurs de tête porte sur quatre cas de névralgies faciales, dont une invétérée, qui cédèrent rapidement; six migraines anciennes et répétées, dont cinq guérirent en deux heures de temps à l'aide de 2 grammes d'antipyrine; une seule résista au traitement, que la malade ne put pas supporter (voir des faits analogues récemment cités par Chromjakow et par White); la série se complète par des céphalées dues à la croissance ou à d'autres causes.

« Une deuxième série comprend dix-huit névralgies ou névrites, et des douleurs musculaires, à savoir cinq cas de sciatique (des observations de ce genre ont été publiées dans ces derniers mois par Ungar et Martius), des névrites graves, surtout chez des diabétiques, des névrites dues au zona, et dont deux sur trois cessèrent immédiate-

ment; puis des observations de lumbago datant d'une à plusieurs semaines, enfin des douleurs nervo-musculaires dorsales ou généralisées, telles qu'on les trouve si souvent chez les individus surmenés ou névropathiques.

« A ces diverses catégories d'états douloureux, il faut ajouter une grave affection caractérisée par les douleurs les plus persistantes et rebelles, qui marquent à son début l'ataxie locomotrice, et se localisent, d'après MM. Vulpian et Charcot, dans la moelle pépinière, d'après des recherches plus récentes, dans les nerfs périphériques.

« Il y a quelques mois, Lépine de Lyon avait déjà annoncé l'antipyrine comme un médicament nervin capable de calmer les douleurs fulgurantes; puis il reconnut le même pouvoir à une substance antithermique récemment découverte, à savoir l'antifébrine ou acétanilide. C'est un moyen précieux, mais difficile à manier, parce qu'il est inefficace au-dessous de 0 gr. 50, et toxique au delà de 1 gr. 5; il est dangereux, surtout parce qu'il provoque constamment, déjà au bout d'une heure, de graves altérations; le sang devient d'un brun chocolat, se dénature par la production de métahémoglobine dans les globules sanguins, et se dépouille d'une partie de son oxygène; par cela même, la peau prend une coloration livide effrayante, qui rappelle de tous points les phénomènes de l'asphyxie; c'est ce que dit Lépine lui-même dans un mémoire qui a paru il y a cinq jours.

« L'antipyrine est supérieure à l'antifébrine; elle conduit aux même résultats et calme ces violents élancements sans exposer le malade au moindre danger; j'en ai eu la preuve dans quatre cas anciens de maladie de la moelle épinière; un cinquième cas résista aux deux médicaments.

« Il me reste à mentionner les maladies du cœur, de l'aorte et des artères cardiaques, qui se traduisent par des douleurs souvent angoissantes à la pointe ou à la base du cœur, et des irradiations dans l'épaule, le cou, le bras gauche. Chez six aortiques cardiaques et trois anévrysmatiques, les douleurs cédèrent sous l'influence de 4 à 5 grammes d'antipyrine.

« Dans tous ces genres de maladies si diverses, et que rien ne rapproche que la douleur, la dose nécessaire d'antipyrine a été de 3 grammes au moins et de 6 grammes au plus, qu'on administra à une ou trois heures d'intervalle, par doses de 1 gramme dans un demi-verre d'eau glacée. De cette façon le médicament ne produit aucun effet préjudiciable, si ce n'est parfois des nausées et des vomissements ou des vertiges passagers ; il importe alors de fractionner la dose par demi-grammes.

« Dans tous les cas le médicament s'élimine en nature par les urines : on peut, en les décolorant par le charbon, retrouver l'antipyrine à l'aide du perchlorure de fer, qui leur communique une teinte rouge très prononcée, et cela pendant un à deux jours encore après la cessation du médicament.

« Ajoutons un fait d'une haute portée, à savoir la complète intégrité du cœur, qui reste pour ainsi dire indifférent aux doses thérapeutiques, et dans une très légère modification de la pression sanguine intravasculaire dans le sens de la vaso-dilatation.

« Ainsi, l'expérimentation physiologique vient confirmer toutes les données de l'observation clinique. L'antipyrine peut être considérée scientifiquement comme un des médicaments les plus efficaces, et en même temps inoffensifs contre la douleur. »

— Sur le tremblement de terre du 23 février 1887. Note de M. J.-L. Soret (Lettre à M. Mascart). Fait paraissant indiquer que des courants électriques se sont produits, probablement au moment de la secousse de 5 heures 40 minutes du matin.

— M. Chapel adresse une note « sur le rôle de l'électricité dans les tremblements de terre. »

— M. Lévi adresse une note « sur une cause possible de tremblements de terre. »

— M. Germain Sée, prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de médecine et de chirurgie.

— Sur des instruments à lunette fixe, équivalents au cercle méridien ou à l'équatorial. Note de M. C. Rozé, présentée par M. Faye.

— Théorèmes sur les surfaces gauches. Note de M. E. Amigues.

— Sur les peninvariants des formes binaires. Note de M. R. Perrin, présentée par M. Halphen.

— Mesure de la différence de potentiel vraie de deux métaux au contact. Note de M. H. Pellat, présentée par M. Lippmann.

— Sur une circonstance particulière de la production du bicarbonate de soude. Note de M. Paul de Mondesir, présentée par M. Debray.

« J'ai reconnu que le carbonate de soude, combiné avec un seul équivalent d'eau, n'absorbe l'acide carbonique, à la température ordinaire, qu'avec une extrême lenteur, si même il l'absorbe. Lorsqu'il est mélangé avec une faible proportion de bicarbonate sec, la réaction, au contraire, commence de suite et avec une énergie qui est en raison de la quantité de bicarbonate et de l'intimité du mélange. C'est un cas d'amorçage d'un solide par un solide. »

— Recherches sur les phosphates de baryte. Application à l'analyse acidémétrique. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Friedel.

— Méthode de détermination de la valeur relative des quatre unités d'action chimique de l'atome du carbone. Note de M. Louis Henry, présentée par M. Friedel.

— Produits de fermentation du sucre par la levure elliptique. Note de MM. Édouard Claudon et Ed. Charles Morin, présentée par M. Friedel.

« La transformation du sucre sous l'influence de la levure elliptique fournit pour 100 kilogrammes :

Aldéhyde	traces.
	gr.
Alcool éthylique	50615
Alcool propylique normal	2,0
Alcool isobutylique	1,5
Alcool amylique	51,0
Éther œnanthique	2,0
Isobutylène-glycol	158,0
Glycérine	2120,0
Acide acétique	205,3
Acide succinique	452,0

« La proportion des alcools supérieurs n'a atteint dans cette fermentation qu'environ la millième partie de l'alcool éthylique formé; la faible teneur en alcools propylique et isobutylique est également à remarquer; l'alcool amylique seul forme la presque totalité des alcools supérieurs. Nous n'avons pas rencontré les bases que l'on trouve d'ordinaire dans les fuselöls. Signalons encore l'absence complète d'alcool butylique normal et d'acide butyrique, corps trouvés par M. Ordonneau dans une eau-de-vie. Ce fait, auquel nous attachons une très grande importance, formera l'objet d'une prochaine Note à l'Académie. »

— Reproduction artificielle du spinelle rose ou rubis balais. Note de M. Stanislas Meunier.

« Dans un travail dont l'Académie a ordonné l'insertion dans les *Mémoires des savants étrangers* (1), je me suis occupé incidemment, il y a déjà plusieurs années, de la synthèse du spinelle. Le même problème s'est depuis lors représenté à moi, et c'est par une méthode toute différente de la première que je fais actuellement cristalliser l'aluminate de magnésie, teint en rose par des traces de chrome, de façon à offrir l'identité la plus parfaite avec le rubis balais de la nature.

« Le fond d'un creuset de graphite étant doublé d'une couche de magnésie pure finement pulvérisée et bien tassée, on y introduit un mélange de chlorure d'aluminium

(1) *Mémoires des savants étrangers*, 1880, t. 27, n° 5, p. 9.

et de cryolite, l'un et l'autre aussi purs que possible et réduits en poudre impalpable, puis on achève de remplir avec un mélange d'alumine et de magnésie, celle-ci en excès. De très petites quantités de bichromate de potasse sont ajoutées si l'on veut colorer le produit en rose.

« Après cinq ou six heures de séjour dans un bon feu de coke, le creuset est abandonné à un refroidissement aussi lent que possible.

« Dans ces conditions, en brisant le culot on trouve, dans une gangue grisâtre dont la composition est complexe, des vacuoles tapissées de très petits cristaux roses extrêmement brillants et qui consistent en rubis balais parfaitement caractérisés. Même couleur, même éclat, même dureté, même inaltérabilité, même inaction sur la lumière polarisée; la reproduction du minéral naturel est complète. Au microscope, on constate la forme des cristaux en octaèdres réguliers sans modification.

« Tout d'abord, j'ai tenté la synthèse qui vient d'être décrite en employant la cryolithe seule; mais jamais le spinelle n'est ainsi apparu. Même en présence d'un très grand excès de magnésie, et je crois le fait très digne de remarque au point de vue des applications géologiques, le fluorure seul détermine la production exclusive de lamelles roses de corindon (rubis oriental) sans trace de spinelle (rubis balais). J'ai obtenu, dans ces conditions, des corindons très élégants ayant 3 millimètres et plus.

« Le chlore du chlorure d'aluminium agit-il directement ou contribue-t-il à dégager de la cryolithe le fluor, dont les propriétés minéralisatrices ont été, tout récemment encore, signalées par mon illustre maître, M. Fremy (1)? L'alumine dérivant du chlorure possède-t-elle une énergie spéciale de combinaison? C'est ce que je ne saurais dire dès à présent.

« En tout cas, l'expérience décrite plus haut a été variée de plusieurs façons et a donné déjà une série de produits, comprenant des aluminates de zinc, de fer, etc., ainsi que des composés secondaires dont je poursuis l'étude. »

— Sur la castration parasitaire chez l'*Eupagurus Bernhardus*, Linné et chez la *Gabia Stellata*, Montaga. Note de M. A. Giard.

— Sur la fonction des canaux semi-circulaires. Note de M. J. Steiner (de Heildelberg).

— Sur une station humaine de l'âge de pierre, découverte à Chaville. Note de M. Émile Rivière.

Séance du 25 avril 1887. — Remarques sur la note de M. Colladon, en date du 18 avril, par M. Faye. Suite de la discussion.

— Expériences pour la détermination du coefficient de l'activité nutritive et respiratoire des muscles en repos et en travail, par M. A. Chauveau, avec la collaboration de M. Kaufmann.

« Il n'y a pas de question plus importante, en physiologie générale, que l'étude des rapports existant entre le travail chimique et le travail mécanique des muscles; il n'y en a pas, non plus, où la pénurie de documents exacts se fasse plus fâcheusement sentir. Les expériences nouvelles dont il va être rendu compte ont eu pour but de procurer à la science quelques-uns de ces documents sur l'un des points les plus délicats de la question.

« Voici le problème que j'ai cherché à résoudre: *Déterminer, pour un poids donné de tissu musculaire vivant et pour toutes les conditions physiologiques normales et régulières de ce tissu:* 1° *La quantité de sang qui le traverse, dans l'unité de temps, pour alimenter sa nutrition;* 2° *Le poids de l'oxygène qu'absorbe ce tissu et de l'acide carbonique qu'il excrète dans la même unité de temps;* 3° *Celui des substances qui fournissent le carbone contenu dans ce dernier gaz.* En d'autres termes, les expériences qui vont être pro-

(1) *Comptes rendus*, 1887, t. 104, p. 737.

duites tendent à fixer l'activité spécifique des échanges intramusculaires, c'est-à-dire le coefficient de l'activité nutritive et respiratoire du tissu musculaire en repos et en travail. » Suivent les expériences sans conclusions encore.

— Une nouvelle espèce de truffe (*Tuber uncinatum*), par M. A. de Chatin.

— Observation de deux cas de rage. Note de M. Janssen. « M. de Lesseps, m'a prié de communiquer à l'Académie un cas de rage qui s'est produit dans les écuries de son fils, M. Charles de Lesseps.

« Dans ces écuries se trouvaient, il y a un mois environ, deux chiens dont l'un donna des signes inquiétants, qui attirèrent l'attention du premier cocher. Cet homme, qui avait à la main des excoriations, eut l'imprudence d'introduire cette main même dans la gueule du chien pour l'examiner. L'état du chien s'aggrava bientôt, il se sauva de l'écurie et ne reparut plus. Le premier cocher, persuadé avec raison que le chien était devenu enragé, se mit en traitement dans l'établissement de M. Pasteur et aujourd'hui il est parfaitement guéri.

« Mais la même écurie contenait, comme nous le disions au commencement, un second chien, compagnon du premier. Ce chien lécha à la figure le second cocher et, paraît-il, en des points où la chair était à nu. Bientôt cet animal donne à son tour des signes inquiétants; on le place chez un vétérinaire et il y meurt de la rage. Le second cocher, en apprenant cette terminaison funeste, se frappe; il présente bientôt à son tour les symptômes les plus effrayants de la rage. On le fait entrer dans un hôpital, et il y meurt bientôt.

« Les deux personnes dont nous parlons ont donc été placées dans des conditions semblables pour contracter la terrible maladie, mais la première s'est fait traiter et à été sauvée; la seconde, malheureusement, ne l'a pas été et est morte misérablement.

« Messieurs, il me semble que les événements conspirent avec nous pour souhaiter la bienvenue à notre illustre confrère, M. Pasteur, qui revient aujourd'hui parmi nous et en bonne santé, puisqu'ils nous donnent, comme à point nommé, un exemple aussi démonstratif de l'efficacité de la méthode préventive de la rage. Déplorons seulement que les démonstrations, en ces terribles matières, ne puissent être obtenues, dans toute leur évidence et leur clarté qu'aux prix de vies humaines. »

— Renseignements sur un coup de foudre d'une intensité très exceptionnelle, par M. Daniel Colladon.

« J'ai à décrire un coup de foudre qui a frappé, le 7 du courant, un grand peuplier à Schoren, village bernois, à 1 kilomètre de la ville de Langenthal, et qui a produit dans ce village et dans les environs, jusqu'à quelques centaines de mètres, des dégâts qui pourraient être comparés à ceux produits par l'explosion d'une poudrière.

« Ces faits méritent d'être étudiés, soit dans un but scientifique, soit en vue de la sécurité des bâtiments qu'on désire préserver des effets de la foudre.

« Le peuplier frappé était un arbre sain, de 0 m. 90 centimètres de diamètre et 20 m. 25 de hauteur, isolé au milieu du village de Schoren, sur une grande place, entouré, à 20 mètres ou 40 mètres, d'habitations séparées les unes des autres. Une seule de ces maisons est placée près de l'arbre, à 6 mètres de distance; un petit ruisseau les sépare et traverse la place; il passe à 1 mètre du pied du peuplier.

« Cet arbre a été fendu en deux parties; celle restant sur place équivaut au tiers du tout: elle est à demi renversée et s'appuie contre la maison voisine. Au pied de l'arbre, les grosses racines sont à nu et en partie arrachées.

« Par ce qui suit, on peut se faire une idée de la force destructive développée. Sur les toitures, recouvertes les unes en tuiles et les autres en bardeaux, des branches, de la grosseur de la jambe d'un homme, ont été lancées, d'une distance de 10 mètres à 30 mètres, avec tant de force qu'elles traversèrent le toit et pénétrèrent profondément à l'intérieur. Des fenêtres, des parois en planches épaisses, une porte d'écurie, ont été enfoncées et mises en éclats.

« Un petit nombre de gros éclats du tronc ont été projetés à des distances extraor-

dinaires, un morceau pesant plus de 50 kilogrammes à 400 mètres, d'autres de 150 à 300 mètres. Le reste du tronc et des plus grosses branches a été réduit en des millions de très petits fragments qui recouvrent entièrement le sol de la place et quelques toits voisins, comme le ferait une couche de neige. Toutes les maisons de Schoren, et d'autres éloignées de plus de 100 mètres, ont eu la majorité de leurs vitres brisées dans toutes leurs façades. Le nombre est estimé à près de 300. Un fait authentique, c'est qu'une maison de Langenthal, la fabrique de parquets de Klautschi, distante de 700 mètres du peuplier, a eu huit vitres brisées par la commotion.

« Le coup de foudre qui a produit ces dégâts avait été précédé d'autres plus éloignés, mais c'était le premier sur Schoren; l'intensité de la commotion était formidable, et la plupart des habitants de Lagenthal ont cru que le coup avait frappé une habitation de cette ville. Au moment de l'éclair, il ne pleuvait pas à Schoren, ou très faiblement, mais immédiatement après il est tombé une très forte averse.

« J'ai reçu de M. Mantel, employé supérieur du Bureau central météorologique suisse de Zurich, l'avis qu'un violent orage électrique avait éclaté le même soir et à la même heure au sud de Fribourg. M. Purro, correspondant du Bureau central, écrivait, à l'occasion de cet orage: « J'ai entendu dire par des vieillards de quatre-vingts ans qu'ils « n'avaient de leur vie vu un pareil orage. Le ciel, pendant près d'une heure, ressem- « blait à une mer de feu; éclair sur éclair, tonnerre sur tonnerre, on était en émoi « dans les maisons. » Cet orage cheminait du sud au nord, c'est-à-dire à la rencontre de celui de Schoren. »

— Sur la pneumonie aiguë. Note de M. Jaccoud.

« La note que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie est relative à l'une des causes de la pneumonie aiguë, et à l'une des origines des micro-organismes qui les caractérisent. Lorsqu'il fut établi que la pneumonie est une maladie à microbes, cultivables et inoculables, on a déduit de cette découverte les deux conclusions que voici: 1° Le refroidissement n'est pas une cause efficace de pneumonie; 2° la pneumonie a une cause unique, savoir la pénétration accidentelle dans l'organisme des microbes spécifiques venus du dehors. Or, j'ai observé deux faits, dont l'étude me permet d'établir la valeur réelle de ces propositions. »

Suivent les deux observations et la conclusion de l'auteur:

« L'organisme humain porte constamment en lui des microbes en grand nombre, de bien des espèces différentes; tant que son fonctionnement est normal, il est pour eux un milieu hostile qui en prévient les effets nuisibles; mais vienne une perturbation qui altère le fonctionnement physiologique, le milieu hostile devient un milieu favorable, et l'organisme troublé est livré sans résistance efficace à l'activité de ses propres microbes, dont il tolérait naguère la présence sans en être impressionné.

« C'est là le mode d'infection que j'ai désigné, il y a bien des années, sous le nom d'*auto-infection* ou *infection intrinsèque*.

« Or l'observation a établi la présence possible du microbe pneumonique dans la salive normale; d'un autre côté, l'explosion rapide de la pneumonie dans mes deux cas ne permet pas d'admettre une pénétration microbienne contemporaine du refroidissement; par suite, je suis autorisé à conclure que ces deux cas relèvent de l'infection intrinsèque. Les pneumocoques ne sont pas venus du dehors, ils ne sont pas entrés dans l'organisme au moment où il a subi l'action du froid; ils existaient préalablement chez ces deux individus; tant que la santé a été parfaite, ils sont restés innocents; la perturbation résultant du refroidissement en a permis la diffusion et la prolifération. De là cette conséquence que la condition génératrice primordiale de ces pneumonies a été le désordre produit dans le poumon par l'influence du froid. Et de fait, en raison des modifications circulatoires et cellulaires qu'elle provoque, cette influence peut vraiment être assimilée à un traumatisme. Cette doctrine nouvelle de l'infection autochtone par trouble préalable de l'organisme me paraît avoir une extrême importance: elle agrandit largement le domaine de la pathogénie microbienne, et elle maintient au pre-

mier rang la puissance causale des prédispositions individuelles en face de l'étiologie parasitaire.

« Ces enseignements, issus de l'analyse rigoureuse de mes observations, ont d'ailleurs une portée générale; ils prouvent que l'étiologie classique des maladies aiguës est enrichie, et non point supprimée par les notions microbiennes; ils prouvent que ces notions ne sont point subversives des vérités antiques, et ils montrent ainsi que le progrès doit être cherché dans la conciliation féconde de la Médecine traditionnelle avec les découvertes de la microbiologie. »

— Sur le dosage rapide du calcaire actif dans les terres. Mémoire de M. Paul de Mondésir, présenté par M. Schlœsing. — « On sait que le calcaire, pour agir sur les sols, doit d'abord se dissoudre à l'état de bicarbonate. Cette transformation ne pouvant se faire qu'à la surface des grains dépend évidemment de cette surface et non du poids du calcaire. Or les procédés actuels d'analyse donnent le carbonate de chaux en bloc, souvent même le dosage porte sur la chaux totale contenue dans le sol. Il ne peut donc en ressortir aucune donnée satisfaisante sur la proportion de calcaire réellement utile. Je pense qu'un moyen d'arriver à une meilleure évaluation est de faire l'attaque du calcaire à froid par un acide peu énergique, et de limiter la durée de l'action, de manière à dissoudre le calcaire très disséminé et seulement la surface des grains plus gros. Dans ces conditions, il serait au moins très difficile de doser l'acide carbonique autrement que par sa tension.

« Pour montrer clairement comment je produis et je mesure cette tension, il me faut entrer dans quelques explications de principe.

« Lorsqu'un vase fermé est rempli partiellement d'eau chargée d'acide carbonique, on sait que ce gaz se diffuse lentement dans l'air qui occupe le surplus de la capacité du vase. On sait aussi que l'agitation accélère beaucoup la diffusion; mais sans que rien, je crois, ait été précisé sur la rapidité que peut atteindre le phénomène dans des conditions d'agitation faciles à réaliser. Or j'ai reconnu depuis déjà bien des années qu'après une minute d'agitation l'équilibre de répartition de l'acide carbonique entre l'air et l'eau est atteint pratiquement, pourvu que l'eau n'occupe qu'une partie assez faible du vase, de telle sorte que les secousses puissent la bien diviser et la mélanger avec l'air.

« Ce fait n'est pas spécial à l'acide carbonique : il existe aussi pour les autres gaz et il peut être utilisé pour préparer beaucoup plus aisément, et mieux qu'on ne le fait d'ordinaire, les dissolutions de gaz et pour étudier un grand nombre de réactions qui s'y rattachent.

« C'est ce fait qui, avec l'attaque restreinte du calcaire, forme la base de mon procédé et rend pratique l'appareil que je propose après l'avoir essayé dans un très grand nombre d'opérations. »

Suit le dessin de l'appareil et la description de l'opération, pour lesquels nous renvoyons au *Compte rendu*, nous contentant de donner le principe de l'auteur.

— Note sur la méthode de recherche de la corrélation entre deux ordres de faits. Note de M. de Montessus, présentée par M. Cornu.

— Sur le tremblement de terre du 23 février 1887. Discussion des heures observées dans la zone épicentrale. Note de M. Albert Offret, présentée par M. Fouqué.

— Le badigeonnage des vignes phylloxérées. Note de M. P. de Laffite.

— M. Brouardel prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de médecine et de chirurgie, par le décès de M. Paul Bert. (M. Brouardel, très en vogue en ce moment, en profite pour accaparer toutes les grandes positions.)

— Sur la fonction $\zeta(s)$ de Riemann. Note de M. J.-L.-W.-V. Jensen, présentée par M. Hermite.

— Dilatation et compressibilité de l'eau et déplacement du maximum de densité par la pression. Note de M. E.-H. Amagat.

— Sur l'influence de la pression dans l'altération des chlorures dissous. Note de M. G. Foussereau, présentée par M. Lippmann.

— Courbes magnétiques isogoniques. Mémoire de M. C. Decharme.

— Sur les tourbillons des fumeurs. Note de M. A.-F. Noguès.

— Étude sur les vanadates alcalins. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray (suite).

— Sur les hydrates de l'arséniate de soude. Note de M. H. Lescœur, présentée par M. Troost.

— Production artificielle de la magnétite. Note de M. Alex. Gorgeu, présentée par M. Friedel.

— Recherche qualitative des sulfates en présence des hyposulfites et des sulfates. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Friedel.

— Sur les eaux sulfureuses et sulfureuses dégénérées d'Olette (Pyrénées-Orientales). Note de M. Ed. Willm, présentée par M. Friedel.

— Sur l'acétonitrile synthétique. Note de M. Louis Henry, présentée par M. Ch. Friedel.

— Sur l'alcool éthylique bichloré. Note de M. Maurice de Laure, présentée par M. Friedel.

— Sur la présence de l'alcool butylique normal dans une eau-de-vie de Cognac; comparaison des alcools supérieurs de cette eau-de-vie avec ceux produits dans la fermentation du sucre par la levure elliptique. Note de MM. Edouard Claudon et Ed.-Charles Morin, présentée par M. Friedel. — Dans une note précédente (page 732 de ce numéro), nous avons donné les résultats de l'analyse des produits de la fermentation du sucre par la levure elliptique, et nous avons insisté sur la présence de l'alcool isobutylique et surtout sur l'absence complète d'alcool butylique normal et d'acide butyrique.

Dans une analyse d'eau-de-vie de Cognac, publiée il y a quelque temps déjà, M. Ordonneau a signalé, au contraire, la présence de ces deux derniers corps et l'absence d'alcool isobutylique.

« Nos travaux précédents nous ayant montré que l'alcool butylique normal ne se rencontre pas parmi les produits de la fermentation du sucre par la levure elliptique, nous avons été conduits à rechercher d'où pouvait provenir sa présence dans cet échantillon.

« L'eau-de-vie examinée, telle que l'a eue entre les mains M. Ordonneau, datait de vingt-cinq ans environ. Elle possédait une odeur butyrique désagréable qui la rendait invendable; elle contenait par hectolitre d'alcool absolu 117 gr. 4 d'acide butyrique; le propriétaire attribuait la mauvaise qualité de son eau-de-vie à ce que, par malveillance, elle avait été versée dans un fût ayant contenu du râpé (produit de la fermentation du marc additionné d'eau sucrée.

« Il nous semble que cette manœuvre n'aurait pu introduire qu'une quantité insignifiante d'acide butyrique, tandis que l'on se trouve en présence d'un chiffre relativement considérable.

« Conduits à rechercher si la présence connexe, dans cette eau-de-vie, de l'alcool butylique normal et de l'acide butyrique ne proviendrait pas plutôt d'une fermentation secondaire du vin avant sa distillation, nous avons institué dans ce but une série d'expériences qui nous ont permis de constater qu'une bactérie très répandue, le *Bacillus butylicus*, qui transforme la glycérine, le sucre, etc., principalement en alcool butylique normal et en acide butyrique, fait encore fermenter énergiquement ces matières en présence de 8 et même 10 pour 100 d'alcool éthylique.

« Nous croyons donc pouvoir attribuer dans cet échantillon la présence de l'alcool butylique normal et de l'acide butyrique au développement d'un bacille dans le vin qui avait servi à la fabrication de l'eau-de-vie.

« La proportion de glycérine qui se trouve dans les vins est, du reste, plus que suffisante pour produire les quantités trouvées. Il serait intéressant de pouvoir se procurer des vins piqués, possédant l'odeur butyrique, et d'y rechercher les bacilles. »

— Sur un copépode (*Cancerilla tubulata*, Dalyell), parasite de l'*Amphiura squamata*, Delle Chiaje. Note de M. A. Giard.

— Recherches sur les fibres musculaires de l'*Echinorhynclus gigas* et de l'*E. Heruca*. Note de M. R. Koehler, présentée par M. Alph. Milne Edwards.

— Quelques cas de morphinomanie chez les animaux. Note de M. Ludovic Jammes. — Dans les pays où l'opium est en usage, il n'est pas rare de voir, chez les fumeurs, des animaux devenus morphinomanes par suite de leur séjour habituel dans les vapeurs de l'opium.

« Tantôt c'est un chat qui a l'habitude de venir se placer sur le lit de camp pendant que son maître fume l'opium ; tantôt c'est un singe ou un chien, sur lesquels, souvent, on a voulu tenter une expérience.

« Ces animaux sont ordinairement tristes et portés à la mélancolie ; leur physionomie dénote quelque chose d'anormal comme chez le sujet morphinomane, et ils dorment beaucoup plus que les autres animaux de leur espèce. Ils paraissent éprouver les mêmes effets que l'homme, et c'est surtout chez le singe que ces effets sont faciles à constater, peut-être à cause de sa conformation. »

L'auteur cite plusieurs exemples d'animaux qui, habitués à assister à la fumerie de leurs maîtres, y prenaient un plaisir extrême :

« ... Les indigènes prétendent que l'opium produit des effets merveilleux, même sur les animaux les plus rebelles à la domesticité. J'ai entendu parler d'une panthère toute jeune, qu'un mandarin cambodgien aurait apprivoisée et rendue d'une douceur extrême par le moyen de l'opium. »

Séance du 2 mai. — M. Janssen, vice-président, annonce en ces termes la mort de M. *Gosselin*, président de l'Académie, membre de la Section de Médecine et de Chirurgie :

« Messieurs,

« Vous connaissez déjà la triste nouvelle que j'ai le devoir de vous annoncer : l'Académie a perdu son Président.

« Le chirurgien éminent, l'auteur de si excellents ouvrages d'enseignement, le professeur émérite qui a formé tant d'élèves et que la génération chirurgicale actuelle presque tout entière se plaisait à reconnaître comme son maître, presque comme son père, celui dont vous avez voulu couronner la belle et longue carrière par l'honneur de vous présider, a succombé samedi dernier, ayant pu à peine s'asseoir dans ce fauteuil dont il était si fier, si heureux et si reconnaissant envers vous, Messieurs.

« M. Gosselin était né à Paris le 16 juin 1815, le jour même où la fortune accordait à Napoléon ses dernières faveurs dans les plaines de Ligny et de Fleurus, l'avant-veille de Waterloo. C'est également à Paris que le jeune chirurgien fit ses études médicales. Il eut pour maître Velpeau, et pour ami intime, notre éminent confrère, M. Richet, qui le suivit pas à pas dans la carrière et auquel il voua une amitié qui ne connut jamais l'ombre d'un nuage.

« La vive intelligence de M. Gosselin, son application si soutenue, surtout cette passion si particulière pour la Médecine, qui le prit dès ses débuts et ne l'abandonna jamais, devaient le faire avancer rapidement. Aussi le voyons-nous à trente ans déjà chirurgien des Hôpitaux et bientôt après chef des travaux anatomiques de l'Ecole. A quarante-trois ans, il était titulaire de la chaire de Pathologie chirurgicale à la Faculté et deux ans après il entrait à l'Académie de Médecine.....

« Presque tous les chirurgiens les plus renommés de l'époque actuelle ont été ses élèves. Il faut en dire autant des agrégés et des professeurs. On me disait hier encore

qu'il n'y avait peut-être pas en France un chirurgien ayant fait ses études à Paris qui n'ait passé par ses mains. Et tous ses élèves le chérissaient, tous avaient un respect profond pour le caractère de leur maître. C'est, Messieurs, que, tout en se sentant aimés, ses élèves trouvaient en lui une belle âme et de nobles exemples sous tous les rapports. Tout d'abord, exemple d'exactitude scrupuleuse dans l'accomplissement des fonctions, il n'admettait pas qu'on se fît suppléer. A la Charité, quand il jugea que ses forces ne lui permettaient plus de remplir utilement ses fonctions, il se fit donner un successeur. Mais cet exemple de conscience n'était pas le seul qu'il offrît à ses élèves et au monde médical. Il leur donna aussi celui du désintéressement. Blâmant cette tendance actuelle à l'exagération des honoraires, qui n'est pas dans l'intérêt supérieur de l'art, qui a besoin, pour atteindre complètement son but, non seulement de science et de talent, mais encore de sympathie et de respect, il donnait lui-même l'exemple. Très-modéré avec ses clients fortunés, il accordait ses soins avec une bonté, une facilité admirables aux malheureux.......

« Qu'il me soit permis, en terminant, après avoir assuré la famille de M. Gosselin de la part que nous prenons au grand malheur qui la frappe, d'offrir cette belle carrière en exemple à cette savante jeunesse qu'il aimait. C'est une dernière et suprême leçon d'un maître qui lui en a tant donné durant sa vie et avec tant d'ardeur et d'affection. »

M. VULPIAN s'exprime comme il suit; nous ne citerons que quelques passages de son discours :

« La perte que vient d'éprouver l'Académie, par suite du décès de M. Gosselin, est considérable. En 1874, époque de la mort de Nélaton, l'Académie n'hésita pas dans le choix qu'elle avait à faire pour le remplacer : elle nomma M. Gosselin. Praticien émérite, auteur de différents travaux qui étaient devenus promptement classiques, M. Gosselin était alors le représentant le plus éminent de la Chirurgie française. Plusieurs de ses publications le désignaient plus particulièrement à vos suffrages, parce qu'elles contenaient de véritables découvertes et qu'elles montraient que ce chirurgien était aussi un chercheur, un expérimentateur d'une sagacité et d'une habileté peu communes. Esprit ouvert à tous les progrès, il commençait par contrôler avec le jugement le plus droit toutes les idées nouvelles applicables à la Chirurgie et, dès qu'il avait reconnu leur réelle utilité, il en devenait un des plus zélés propagateurs.......

« La mort nous ravit un savant et excellent Confrère que l'on ne pouvait connaître sans concevoir pour lui la plus vive affection. Il laissera parmi nous les souvenirs les plus chers. Quant à moi, je n'oublierai jamais les marques d'amitié qu'il m'a prodiguées en toutes circonstances, et ce n'est pas sans un violent serrement de cœur que je prononce ici ces quelques mots, après les paroles de M. le Vice-Président : ce sont les seuls adieux qui, par déférence pour sa volonté expresse, lui seront adressés par l'Académie des Sciences ».

La séance est levée en signe de deuil.

Séance du 9 mai 1887. — Le *Compte rendu* qui vient de paraître aujourd'hui 15 mai, ne forme pas moins de *cent trente cinq pages* in-4°. Mais avec, comme d'habitude, beaucoup de mathématiques et d'histoire naturelle ce qui, pour le *Moniteur scientifique*, nous permettra de ne donner que les titres de la plupart des mémoires.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Bernard Studer, correspondant pour la section de minéralogie, décédé à Berne le 2 mai 1887, à l'âge de 93 ans.

— M. DAUBRÉE lit une notice sur cet éminent savant, le doyen, dit-il des géologues. L'Académie, après l'avoir élu, en 1874, correspondant dans la section de minéralogie et de géologie, lui décerna, en 1879, le prix Cuvier.

— Observations des petites planètes, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris pendant le quatrième trimestre de l'année 1886, communiquées par M. MOUCHEZ.

— Méthode générale pour la détermination de la constante de l'aberration; par M. Loewy.

— Sur la manière la plus commode de trouver l'heure, par M. d'Abbadie.

— Sur le second mémoire de l'amiral Cloué, relatif au cyclone d'Aden, par M. H. Faye.

— Recherches sur l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale, par MM. Berthelot et André.

« Nous avons entrepris d'étudier l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale, question d'un grand intérêt pour la connaissance des apports réels fournis par l'atmosphère. Elle est d'ailleurs susceptible d'une solution plus rigoureuse et moins incertaine que la distribution de l'ammoniaque combinée dans le sol, en ammoniaque libre, saline, amidée ou alcalamidée; cette dernière distinction étant surbordonnée à la définition difficile des actions exercées pendant un temps donné, par les acides, par les alcalis et par l'eau même, sur les sels ammoniacaux solubles, ainsi que sur les amides et alcalamides divers que le sol renferme. Au contraire, l'ammoniaque émise spontanément par la terre végétale peut être dosée sans faire agir sur la terre elle-même aucun réactif additionnel, susceptible de déterminer la formation de l'ammoniaque qu'il est destiné à doser. Nos résultats, avons-nous besoin de le dire, s'appliquent essentiellement aux terres argileuses de l'ordre des terres cultivées qui couvrent les plateaux supérieurs des environs de Paris; ce mot *terre* désigne des choses trop multiples et trop dissemblables pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en préciser la définition. Nos échantillons, d'ailleurs, n'ont subi ni lavages spéciaux, ni traitements de laboratoire préliminaires, susceptibles d'en altérer la composition.

« Nous avons examiné d'abord l'émission de l'ammoniaque par des échantillons de terre superficielle et de terre plus profonde, au moment de la prise d'échantillon, puis durant les premiers jours de la conservation en vase clos; nous avons mesuré aussi la quantité d'ammoniaque libre fournie par la terre, en vase clos, après une certaine durée de conservation et dans diverses conditions. Nous avons également étudié sur place l'émission de l'ammoniaque pour un sol gazonné, couvert de végétation, comparativement avec l'ammoniaque apportée par l'air atmosphérique, sur le même point et dans les mêmes circonstances.

« Voici nos expériences : »

Pour les conclusions de chaque expérience nous renvoyons aux *Comptes rendus*. Ce mémoire forme cinq pages qui ne peuvent se résumer, les conclusions faisant un tout avec les expériences.

— Sur les cellules qui existent à l'intérieur des canaux du suc propre du *Brucea ferruginea*, par M. A. Trécul.

— Sur une découverte de M. James Hammon, relative à une certaine série de nombres qui figurent dans la théorie de la transformation Tschirnhausen, par M. Sylvester.

— Sur l'enregistrement de l'intensité calorifique des radiations solaires. Note de M. A. Crova.

— Sur la multiplication des cellules de la moelle des os par division indirecte dans l'inflammation. Note de M. V. Cornil.

— Tremblement de terre du 23 février 1887. Heures de l'arrivée des secousses en dehors de l'épicentre. Note de M. Albert Offret, présentée par M. Fouqué.

— Sur une corrélation entre les déclinaisons de la lune et les tremblements de terre. Réponse aux observations de M. de Montessus, par M. de Parville.

— Étude des effets d'une commotion électrique ressentie pendant le tremblement de terre du 23 février. Note de M. Onimus.

« Au sujet de la commotion électrique ressentie par le gardien de batterie Muller (Voir la note de M. Resal, numéro de mai, p. 614, séance du 4 avril, M. Onimus écrit

qu'il s'est livré à un examen physiologique du soldat Muller et qu'il peut affirmer que c'est bien une forte commotion électrique qu'il a reçue au moment précis du tremblement de terre. M. Onimus termine ainsi la communication :

« Au point de vue médical, cette observation peut avoir quelque intérêt, mais elle nous paraît d'une importance exceptionnelle pour indiquer que les tremblements de terre sont accompagnés de forts courants électriques. D'autres phénomènes semblaient le démontrer, mais aucun ne le prouve aussi nettement et aussi sûrement que celui-ci, et c'est pour cela que nous avons tenu à lui donner une grande certitude. »

— Sur les deux espèces du phylloxera de la vigne. Note de M. A.-L. Donnadieu.

— Du rôle probable de la magnésie et de divers autres éléments dans la résistance des cépages français et américains au phylloxera. Note de M. Alphonse-Camille-Déjardin, présentée par M. Peligot.

— Expériences physiologiques sur les vignes américaines et indigènes. Note de M. J. Rouffiandis.

— M. le ministre de l'instruction publique informe l'Académie de son projet de publication des documents qui concernent l'histoire des grandes découvertes dues aux explorateurs francais, et demande communication des dossiers que renferment les archives de l'Institut relativement au voyage de La Pérouse.

M. Berthelot aurait dû plutôt profiter de son passage au ministère pour donner un local convenable à la Société chimique. Était-ce possible ?

— MM. Bouchard et Hayem demandent que l'Académie veuille bien les comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de médecine et de chirurgie par le décès de M. Paul Bert.

— Représentation géométrique des propriétés infinitésimales du premier ordre des complexes. Note de M. Henry Bourget, présentée par M. Darboux.

— Sur les théorèmes d'addition des fonctions thêta. Note de M. F. Caspary, présentée par M. Darboux.

— Sur les péninvariants des formes binaires. Note de M. R. Perrin, présentée par M. Halphen.

— Sur de nouveaux moyens de repérer l'axe optique d'une lunette par rapport à la verticale. Note de M. C. Rozé, présentée par M. Faye.

— Sur la photographie directe de l'état barométrique de l'atmosphère solaire. Note de M. G. M. Stanovéwitch, présentée par M. J. Janssen.

— Sur la décomposition réversible des acétates par l'eau. Note de M. G. Foussereau, présentée par M. Lippmann.

— Sur le flux d'induction magnétique dans les inducteurs d'une machine dynamo-électrique. Note de M. Ledeboer, présentée par M. Lippmann.

— Recherches sur l'état sphéroïdal. Note de M. Gossart, présentée par M. Mascart.

— Sur les causes de variations diurnes du magnétisme terrestre et sur la loi qui règle la position du courant perturbateur principal. Note de M. Ch. Lagrange, présentée par M. Faye.

— Sur l'aldéhyde glycérique. Note de M. E. Grimaux, présentée par M. Friedel.

« La mannite fournissant, d'après Gorup-Besanez, un glucose et de l'acide mannitique sous l'influence du noir de platine, j'ai cherché à appliquer ce procédé d'oxydation à la glycérine, dans le but d'obtenir l'aldéhyde glycérique $C^3H^6O^3$. Comme l'aldéhyde glycérique possède la même composition que le glucose et est, comme celui-ci, tout à la fois alcool polyatomique et aldéhyde, il y avait lieu de voir si elle pouvait se transformer en un glucose fermentescible ou même fermenter directement.

« La glycérine sèche, mélangée avec du noir de platine peu actif, acquiert bientôt

un pouvoir réducteur énergique et prend une réaction acide. L'oxydation marche lentement : en l'observant dans des limites de temps variant entre 24 heures et 960 heures, on a constaté que le pouvoir réducteur évalué en glucose atteint un maximum de 30 à 35 pour 100 du poids du glucose. Avec le noir de platine très actif préparé par la méthode de M. Zdrawkowitsch, l'oxydation est très énergique; on est obligé de la modérer en étendant la glycérine du double de son poids d'eau. Le pouvoir réducteur atteint alors son maximum entre 4 et 8 heures; puis il diminue à mesure que l'acidité augmente, l'action oxydante du noir se portant sur l'aldéhyde déjà formée; comme dans les expériences avec le noir peu actif, le maximum du pouvoir réducteur évalué en glucose est de 30 à 35 pour 100 du poids de la glycérine. . . . .

« Enfin le caractère le plus important des produits d'oxydation de la glycérine par le noir de platine est de fermenter sous l'influence de la levure de bière. Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'alcool dont la présence a été constatée seulement par la production d'iodoforme dans le liquide distillé. On a eu la précaution de soumettre en même temps à l'action de la levure la glycérine primitivement employée et qui n'a donné trace d'acide carbonique.

« J'avais annoncé à la Société chimique, il y a plus d'un an (Procès-verbal de la séance du 9 août 1886; *Bulletin*, t. XLV, p. 481), le fait de la production d'un aldéhyde fermentescible dans l'oxydation de la glycérine par le noir de platine; depuis cette époque, j'ai continué ces recherches dans le but de séparer l'aldéhyde glycérique en excès, et je n'aurais pas encore communiqué ces résultats incomplets à l'Académie si je n'y étais obligé par la publication récente d'un mémoire de MM. E. Fischer et J. Tafel. »

— Sur l'acide acétique et sur ses dérivés. Note de M. Louis Henry, présentée par M. Ch. Friedel.

« Jusqu'ici, personne n'a préparé et examiné l'acide acétique synthétique pur et à l'état de liberté; personne ne l'a comparé avec l'acide acétique obtenu par les voies ordinaires, fermentation ou distillation sèche du bois, et que j'appellerai l'*acide acétique analytique*.

« J'ai tenu à combler cette lacune. Une notable quantité d'acétonitrile synthétique, produit de l'action de l'iodure de méthyle sur le cyanure de potassium, a été transformée en acide acétique.

« On peut hydrater l'acétonitrile par deux voies, soit par les bases, soit par les acides. Je laisserai de côté l'action de la potasse caustique et celle de l'acide sulfurique en présence de l'eau. C'est l'acide chlorhydrique concentré qui m'a donné les meilleurs résultats.

« Une molécule d'acétonitrile, 41 grammes, nécessite théoriquement une molécule d'acide chlorhydrique, 36 gr. 5 et 36 grammes d'eau. J'ai fait réagir ces corps dans la proportion de 41 grammes d'acétonitrile sur 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant à 40 pour 100. Cette opération a été réalisée à diverses reprises; dans l'une d'elles, j'ai mis en action 140 grammes d'acétonitrile pur en une seule fois. Celui-ci se dissout dans l'acide et la réaction s'établit d'elle-même après quelque temps. La masse liquide s'échauffe, et il se dépose, même à chaud, une abondante cristallisation de sel ammoniac. On opère dans un appareil soigneusement refroidi. Afin de compléter la réaction, il est nécessaire de chauffer au bain d'eau pendant quelques heures.

« L'hydratation de l'acétonitrile, dans ces conditions, constitue une véritable expérience de cours.

« On distille ultérieurement la masse liquide jusqu'à siccité; on recueille ainsi de l'acide acétique aqueux mélangé de l'excès d'acide chlorhydrique; la présence de celui-ci ne gêne d'ailleurs en aucune façon pour la préparation de l'acide acétique cristallisable. Le rendement de l'opération est intégral.

« La transformation de l'acide acétique *aqueux* en acide acétique *cristallisable* est facile. On sature l'acide aqueux, mélangé d'acide H Cl, par du carbonate sodique. On décompose l'acide sodique qui en résulte par l'acide chlorhydrique *gazeux* et *sec*. Le

sel pulvérulent est introduit dans une cornue tubulée en communication avec un réfrigérant.

« On distille jusqu'à siccité, au bain de sable. L'acide qui passe est assez pur pour se congeler spontanément, quand on opère en hiver.

« J'ai tenu à comparer cet acide avec l'acide *analytique*, d'abord avec l'acide de *fermentation*, ensuite avec l'aide de la *distillation sèche du bois*.

« Tous les composés de ces deux acides se sont montrés d'une parfaite identité sous tous les rapports, quelle que soit la nature de l'acide acétique employé. »

— Action de la cynamide sur les acides sulfoconjugués amidés aromatiques. Note de M. J. Ville, présentée par M. Friedel.

— Sur quelques dérivés des résidus du gaz comprimé. Note de M. Albert Colson, présentée par M. Cahours.

— Sur le sebate de butyle. Note de M. Gustave Gehring.

— Sur les créatines et les créatinines; formation de l'α-amidocaprocyanine et de l'α-amidocaprocyamidine. Note de M. E. Duvillier, présentée par M. Friedel.

« La leucine, en agissant sur la cyanamide, donnant naissance à une *créatine* (preuve donnée dans ce mémoire), tandis que les acides α-méthylamidocaproïque, et α-éthylamidocaproïque donnent naissance, comme je l'ai montré, à une *créatinine*, l'hypothèse que j'ai émise sur la formation de ces corps reçoit ainsi une nouvelle vérification.

— Sur les amines contenues dans les eaux de suint. Note de M. A. Buisine, présentée par M. Friedel.

« Les amines qui se dégagent en même temps que l'ammoniaque dans la concentration des eaux de suint sont principalement la monométhylamine avec une petite quantité de triméthylamine. Nous estimons que le mélange renferme ces bases par les proportions de : ammoniaque, 95, monométhylamine, 4, triméthylamine, 1. »

— Dosage de la carotine contenue dans les feuilles des végétaux. Note de M. A. Arnaud, présentée par M. Chevreul.

Pendant que M. Boussingault, le plus ancien membre de l'Institut, après M. Chevreul, agonisait et mourait dans sa 86e année, notre illustre centenaire, qui le 31 août prochain terminera sa 101e année, présentait à l'Académie avec de grands éloges le mémoire de son préparateur aide-naturaliste au Muséum. Voici l'apperçu de ce mémoire :

« La matière colorante rouge contenue dans les feuilles des végétaux s'obtient assez facilement cristallisée; c'est un carbure d'hydrogène qui possède les propriétés physiques et chimiques, ainsi que la composition de la carotine, dont la présence dans les feuilles se trouve ainsi démontrée. Dans mes recherches à ce sujet, publiées antérieurement (1), j'ai observé maintes fois que les feuilles de plantes vigoureuses, et par conséquent souvent les feuilles les plus vertes, me donnaient la plus forte proportion de matière rouge cristallisée; au premier abord, ce fait semble anormal, car la matière rouge n'est pas visible directement; elle se trouve masquée par la coloration verte de la chlorophylle.

« Cependant la carotine est un produit constant et normal de la vie végétale; on la rencontre toujours, et sans exception, dans les feuilles des plantes en pleine végétation; ces feuilles lui doivent une partie importante de leur coloration.

« Pour vérifier cette manière de voir fondée sur quelques expériences, il devenait nécessaire de doser exactement la carotine dans les feuilles; ce dosage n'est pas sans présenter certaines difficultés, dues à la quantité relative de la substance, à son altérabilité et surtout aux matières étrangères qui l'accompagnent et qui en rendent la séparation et l'évaluation en poids impossibles ; cependant, grâce à la puissance de coloration très intense de la carotine, j'ai pu la doser dans les feuilles avec une grande

---

(1) Arnaud, *Comptes rendus*, 17 mai 1886, et *Moniteur scientifique*, juillet 1886, pr 796.

exactitude au moyen d'un procédé colorimétrique fondé sur les observations et expériences suivantes :

« 1° Les feuilles séchées dans le vide sec contiennent inaltérée la matière colorante rouge cristallisable, ce qui n'a pas lieu lorsque ces mêmes feuilles sont séchées à l'étuve en présence de l'air, même à basse température.

« 2° Le pétrole léger distillant au-dessous de 100° et exempt de benzine ne dissout pas la chlorophylle, mais il s'empare assez rapidement de la carotine, le tissu de la feuille, imprégné des matières albuminoïdes primitivement en solution dans le suc contenu dans les cellules, jouant un rôle très important dans ce cas ; la carotine se diffuse comme au travers d'une membrane, et il s'effectue ainsi une sorte de dialyse en même temps que la chlorophylle se trouve retenue par affinité capillaire, comme dans les phénomènes de teinture ; le pétrole n'est pas, en effet, suffisamment énergique pour enlever la chlorophylle au tissu, mais une fois cette chlorophylle séparée de la feuille par un autre dissolvant, il la dissout très bien et en grande quantité.

« 3° La carotine se dissout rapidement et presque en toute proportion dans le sulfure de cabone, en lui donnant une coloration rouge de sang d'une très grande intensité, sensible à 1 millionième.

« Voici le détail du procédé :

« On sèche les feuilles dans le vide sec, on traite par le pétrole léger ; on laisse macérer dix jours à froid, en agitant de temps en temps. On laisse évaporer à l'air dans une capsule très plate la liqueur filtrée et l'on reprend le résidu par de petites portions de sulfure de carbone ; ce menstrue se colore en rouge d'autant plus intense qu'il y a plus de carotine, et les autres substances, telles que les cires, les matières grasses entrent également en solution, mais elles n'ont aucune influence sur la coloration, elles s'opposent à la cristallisation et à la séparation totale de la carotine.

« Pour doser la carotine dans les végétaux, on se sert du colorimètre de Dubosc.

« La sensibilité de l'instrument est très grande, on peut apprécier les dixièmes de degré, et cela en comparant avec une liqueur type contenant seulement 10 milligrammes de carotine pure cristallisée par litre, c'est-à-dire une solution au dix millième.

« La quantité de carotine contenue dans les feuilles n'est pas négligeable ; elle approche souvent de 1/1000 du poids des feuilles sèches, et la coloration qu'elle leur communique doit modifier complètement la teinte que leur donne la chlorophylle. »

— Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote. Note de M. Georges Linossier, présentée par M. A. Chauveau.

— Variations de l'acide phosphorique dans le lait de vache. Note de M. A. Andouard, présentée par M. Berthelot.

« Malgré les travaux considérables dus à MM. Boussingault, Dumas, Becquerel et Vernois, etc., en France, Kühn, Wolff, Granven, Playfair, etc., en Allemagne, les modifications que subit la composition du lait pendant le cours de la lactation sont encore incomplètement connues. Les variations de quantité qu'éprouve l'acide phosphorique, notamment, ne semblent pas avoir été l'objet de recherches suivies. Les expériences que je vais résumer ont été entreprises dans le but d'aider à combler cette lacune et de vérifier les faits généralement admis en ce qui concerne les changements relatifs aux autres principes constituants du lait. Elles ont porté sur quatre vaches de race parthenaise, de taille et de poids à peu près semblables, et dont l'âge variait de quatre à onze ans. Les précautions étant prises pour que rien ne trouble l'expérience de l'auteur, voici les conclusions qui découlent de ses recherches :

« 1° L'acide phosphorique a diminué dans le lait, du commencement à la fin de la lactation, dans la proportion suivante :

Pour la vache	n° 1	10,46	pour 100 de son poids initial,	
—	n° 2	14,91	—	—
—	n° 3	26,50	—	—
—	n° 4	45,39	—	—

« 2° Le beurre et surtout le sucre ont également diminué de quantité pendant la même période.

« 3° Sur les quatre vaches, deux ont donné une proportion croissante de caséine, deux une proportion décroissante.

« 4° L'augmentation de la somme des éléments solides du lait, dans le cours de la lactation, n'est donc pas un fait constant.

« 5° L'âge des vaches en observation n'a paru influer que sur la quantité du lait; c'est le plus jeune sujet qui produisait le moins.

« 6° La valeur nutritive des aliments a manifestement accru la quantité comme la qualité du lait.

« 7° Contrairement à l'affirmation de Krœmer, les fourrages verts sont préférables aux fourrages secs, pour l'entretien des vaches laitières.

« 8° Les meilleurs fourrages verts de la région de l'Ouest sont, de beaucoup, le chou et les légumineuses. Viennent ensuite, par ordre de mérite, la pomme de terre, le rutabaga, la betterave, le maïs.

« 9° Les différentes phases constatées dans le temps de la lactation sont susceptibles d'une très large extension.

« 10° L'individualité paraît être le facteur le plus important parmi ceux qui modifient l'abondance et la composition du lait. »

— Influence des matériaux employés à l'aménagement d'un sondage sur la composition d'une eau minérale de Montrond (Loire). Note de M. Terreil, présentée par M. Daubrée.

— Nouveau procédé de reproduction de la crocoïse ou plomb rouge. Note de M. L. Bourgeois.

Après avoir rendu un compte défavorable des procédés de Manross et de Drevermann, l'auteur ajoute :

« La méthode dont j'ai l'honneur d'entretenir aujourd'hui l'Académie se recommande par son extrême simplicité, son application facile et sûre, et par l'homogénéité du produit qu'elle fournit; c'est, d'ailleurs, en suivant la même voie qu'on a obtenu, à l'état cristallisé, le chromate mercureux, le bichromate d'argent, le bichromate de thallium. On sait que le chromate de plomb est peu attaquable par l'acide azotique, plus, cependant, à chaud qu'à froid. Si donc on fait bouillir du chromate de plomb précipité avec de l'acide nitrique étendu de cinq à six fois son volume d'eau, puis qu'on décante ou qu'on filtre la solution chaude, celle-ci ne tarde pas à abandonner, par un refroidissement lent, des cristaux de chromate neutre de plomb; pour les isoler, il suffit de décanter l'eau mère, de laver à l'eau et de sécher.

« On obtient des cristaux encore mieux formés si l'on a soin d'opérer dans un tube scellé, en évitant un excès de chromate chauffant vers 150° et laissant lentement refroidir au sein du bloc Wiesnegg.

« La matière constitue des cristaux très brillants, d'une couleur orangé foncé ou rouge-hyacinthe; si l'on chauffe légèrement, celle-ci passe au rouge cramoisi, puis au pourpre foncé, pour revenir par refroidissement à sa nuance primitive; la poussière est jaune de chrome. La densité est 6.29. Toutes les propriétés physiques et chimiques sont identiques à celles de la crocoïse naturelle.

« L'analyse a été faite en attaquant la matière par l'acide chlorhydrique concentré chaud, dosant l'oxyde de plomb à l'état de sulfate et l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome; elle a donné les résultats suivants :

Oxyde de plomb	68,5
Acide chromique	30,9

— Sur les associations minérales de la pépérite du Puy de la Paix. Note de M. Ferdinand Gonnard, présentée par M. Des Cloizeaux.

— Étude des étangs saumâtres de Berre (Bouches-du-Rhône). Faune ichthyologique. Note de M. A.-F. Marion, présentée par M. F. Blanchard.

— De la phylogénie des bopyriens. Note de MM. A. Giard et J. Bonnier.

— Observations pour la revision des microsporidies. Note de M. R. Moniez.

— Sur le terrain carbonifère des Pyrénées centrales. Deuxième note de M. Louis Lartet, présentée par M. Hébert.

— Sur le terrain silurien du Calvados. Note de M. L. Lecornu, présentée par M. Hébert.

— Sur la constitution géologique des Pyrénées; le système cambrien. Note de M. E. Jacquot, présentée par M. Hébert.

— Sur la découverte de nouveaux gisements de phosphate de chaux en Tunisie. Note de M. Philippe Thomas, présentée par M. Albert Gaudry.

« J'ai annoncé, en 1885, l'existence d'importants gisements de phosphate de chaux dans le sud-ouest de la régence de Tunis (1). Au cours d'une seconde exploration, faite au printemps de 1886, sous les auspices du ministère de l'instruction publique, j'ai été assez heureux pour découvrir de nouveaux gisements de ce précieux minéral.

« Le tableau ci-après contient les principales analyses des échantillons que j'ai rapportés, analyses faites au laboratoire d'essai de l'École des mines, sous l'habile direction de M. l'ingénieur en chef Carnot :

	Acide phosphorique pour 100.	Phosphate tricalcique pour 100.
Djebel Stah. Calcaire marn. supérieur.......	20,60	44,58
— — inférieur.......	22,40	48,48
Nasser-Allah. Calcaire supérieur...........	6,66	14,41
— — moyen...............	8,53	18,46
— — inférieur............	18,13	39,24
— Coprolites.................	29,80	64,50
Guelaat-es-Snam. Calcaire supérieur........	20,60	44,58
— — inférieur.........	23,46	50,77

— Les vestiges du segment caudal de la moelle épinière et leur rôle dans la formation de certaines tumeurs sacro-coccygiennes. Note de MM. G. Hermann et F. Tourneux, présentée par M. Sappey.

— Influence des modifications volontaires de la respiration sur l'excrétion de l'acide carbonique. Note de MM. M. Hanriot et Ch. Richet, présentée par M. A. Richet.

— Sur les fonctions hydrostatiques de la vessie natatoire. Note de M. Charbonnel-Salle, présentée par M. A. Chauveau.

— Dangers de l'utilisation des produits, tels que le petit lait et le fromage, obtenus avec le lait de vaches tuberculeuses. Note de M. V. Galtier, présentée par M. Chauveau.

« La conclusion qui se dégage de mes recherches est la suivante :

« Les germes de tuberculose que le lait des vaches phtisiques renferme sont à redouter, non seulement quand ce produit est utilisé cru et sans transformation pour la consommation de l'homme et l'alimentation des animaux, mais aussi quand il est employé à la fabrication des produits que l'industrie laitière en tire habituellement. Ces germes se conservent dans le lait traité par la présure, dans le fromage, dans le petit-lait, et peuvent rendre ces produits dangereux comme l'était le lait d'où on les a tirés. L'homme peut très vraisemblablement s'inoculer des germes de phtisie tuberculeuse en consommant soit du lait cru de vache phtisique, soit du lait caillé, soit du fromage frais, soit du fromage desséché ou salé, soit du petit-lait, préparés avec le lait des bêtes tuberculeuses. Les oiseaux de basse-cour et les animaux de l'espèce porcine, pour l'alimentation desquels on utilise, dans bien des fermes, le petit-lait provenant de la fabrication des fromages, peuvent s'infecter à leur tour quand, parmi les vaches laitières, il s'en trouve

(1) *Comptes rendus*, 7 décembre 1885.

qui sont atteintes de tuberculose; et il n'est point irrationnel de rattacher à cette cause un certain nombre de cas de tuberculose de la poule et du porc. En conséquence, il est rigoureusement indiqué, non seulement d'éloigner de la consommation le lait cru des vaches phtisiques ou suspectes, mais encore de ne pas employer ce produit à la fabrication du fromage et du petit-lait; il convient de le réserver exclusivement pour l'alimentation des animaux et de le soumettre préalablement à l'ébullition. »

SUR LA NATURE CHIMIQUE DE LA VASELINE

Par C. Engler et M. Böhm.

(*Dingler's Journal*, t. 262, p. 468 et 524.)

Jusqu'à ce jour, peu d'expériences ont été faites pour la détermination de la nature chimique de la vaseline. Rud-Wagner (1) la considère comme un mélange d'heptane et de paraffine, Moss (2) comme un mélange de différentes paraffines très fusibles; Miller (3) prétend que la vaseline et la cosmoline, vaseline à point de fusion plus élevé que la première, sont des mélanges de paraffine avec des huiles liquides; enfin Naylor (4) démontre que la casmoline contient 98,59 pour 100 d'hydrocarbures et que, par refroidissement fractionné de la solution éthérée de ce corps, on obtient des produits ayant des points de fusion différents. D'ailleurs, la plupart des recherches qui ont été faites sur le sujet portaient principalement sur les propriétés superficielles de la vaseline (solubilité, résistance aux acides et aux agents chimiques, teneur en acide sulfurique, en acide sulfonés, etc.), ainsi, jusqu'à ces derniers temps, c'est surtout de ces propriétés que l'on s'occupait dans la pratique industrielle, quand on discutait cette question de la préférence à donner au produit retiré des résidus de pétrole, que nous appellerons « vaseline naturelle » ou simplement « vaseline » ou au mélange d'huile minérale lourde (paraffinum liquidum) et de ceresine (paraffinum solidum) que nous nommerons « vaseline artificielle ».

On sait (5) depuis longtemps qu'on peut obtenir la vaseline aussi bien au moyen des résidus de pétrole de Pensylvanie, qui ont servi les premiers à la préparer, que des résidus de pétrole de Galicie et d'Alsace; il y a même déjà plusieurs années que Mendelejeff (6) et Biel (7) ont montré que l'on peut, au moyen du pétrole du Caucase, préparer une vaseline ayant les propriétés de celle d'origine américaine. Les vaselines naturelles, d'origines diverses, présentent bien, comme l'a montré Gerstenberg (8) quelques différences dans leurs points de fusion et leurs densités; mais ces différences ne se retrouvent pas dans leurs propriétés essentielles ou du moins elles ne sont pas notables. Au contraire, la vaseline naturelle et la vaseline artificielle diffèrent considérablement l'une de l'autre et il faut tenir compte de ce fait quand on a à employer ces substances. Nous reviendrons du reste sur ce sujet à la fin de notre mémoire.

Nous ne nous sommes occupés principalement, dans nos recherches, que de la *vaseline naturelle*.

On peut obtenir ce produit par simple décoloration du pétrole ou des résidus de pétrole au moyen de noir animal, puis, dans le premier cas, par élimination des parties

---

(1) *Dingler's Journal*, t. 223, p. 1171.
(2) *Jahresbericht für reine Chemie*, 1876, p. 1171.
(3) *Deutsche Industriezeitung*, 1875, p. 18.
(4) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 579.
(5) *Chemisches Centralblatt*, 1882, p. 319.
(6) *Jahresbericht für reine Chemie*, 1882, p. 1458.
(7) *Id.*, *id.*, 1882, p. 1466.
(8) *Chemiker Zeitung*, 1885, p. 1398.

légères par la vapeur surchauffée avec les résidus; on peut aussi procéder autrement, on les lave à l'acide sulfurique concentré ou au bichromate de potasse en solution, puis on traite par le noir animal, ou bien encore on distille les résidus lavés ou non lavés.

Comme notre seul but était d'arriver à la constitution de la vaseline naturelle pure, nous nous sommes contentés de la préparer par purification et décoloration avec le noir animal; dans le traitement à l'acide sulfurique, on fait en effet disparaître ou on altère certains hydrocarbures (C^nH^{2n}, carbures aromatiques, etc.), de même, dans la distillation, comme nos recherches le montrent, on fait subir au produit des modifications qui en changent singulièrement la nature.

Préparation de la vaseline. — Comme matière première, nous nous sommes servis de deux échantillons de pétroles bruts que nous devons à l'obligeance de M. Fedorowictz, de Ropa en Galicie. Ces deux substances étaient fortement dichroïques, vertes à la lumière réfléchie, jaunes ou rouge brun par transparence. A la distillation, elles se comportaient de la façon suivante :

	DENSITÉ à 15°.	FRACTIONS AU-DESSOUS DE 150°.		FRACTIONS DE 150 à 290°.		FRACTIONS DE 290 à 340°.		FRACTIONS AU-DESSUS DE 340°.	
		Volume pour 100	Poids pour 100	Volume pour 100	Poids pour 100	Volume pour 100	Poids pour 100	Volume pour 100	Poids pour 100
Pétrole I..............	0,812	30,2	26,7	35,9	35,5	5,3	6,5	27,7	31,1
Pétrole II..............	0,820	21,8	20,0	51,7	51,2	8,8	9,4	17,0	18,9

Au moyen de ces pétroles, on a préparé la vaseline de deux manières :

1° Par dissolution des résidus dans de l'éther de pétrole, lavage de cette solution au noir animal et évaporation du dissolvant.

2° Par lavage du pétrole lui-même et évaporation de l'huile lavée jusqu'à consistance de la vaseline.

Préparations en partant des résidus. — Comme les résidus, débarrassés des parties bouillant au-dessus de 340° ont encore une consistance sirupeuse, on les réduit encore aux deux tiers de leur volume par distillation, de sorte que la masse possède alors la consistance butyreuse. On en dissout 1 partie dans 7 parties d'éther de pétrole de densité 0,66 et on traite pendant 1 à 2 heures par une partie et demie de noir animal pulvérisé. Après 17 traitements semblables, la solution présentait une magnifique fluorescence et était complètement limpide. On chasse le pétrole par la vapeur d'eau et on obtient la vaseline sous forme d'huile incolore, inodore et insipide à fluorescence bleue ; cette huile se prend bientôt en une masse blanche, transparente et onctueuse. Les analyses montrent qu'elle ne contient que du carbone et de l'hydrogène. Son point de fusion est à 32°. Par refroidissement, elle ne prend pas la structure cristalline, et, contrairement aux assertions de Naylor, si on la dissout dans l'alcool bouillant, puis qu'on laisse refroidir la solution, on n'obtient pas de précipité cristallin. Par contre, les parties qui distillent quand on épaissit les résidus abandonnent d'abondantes quantités de touffes de paraffine.

Préparation au moyen de pétrole lavé. — Pour éviter les opérations si circonstanciées par lesquelles il faut passer si on veut laver le pétrole en le chauffant avec du noir animal, puis filtrant un grand nombre de fois, on s'est servi pour effectuer le lavage de l'huile d'une petite batterie de filtres disposée comme celles des filtres à noir des sucreries. Chacun des filtres avait 75 centimètres de haut, 5 centimètres de large, était muni d'une chemise de vapeur et pouvait contenir 0,8 à 1 kilogramme de noir. A cause de la diminution de densité de l'huile au fur et à mesure de son avancement, on la faisait circuler de bas en haut. A la sortie du sixième filtre, elle était incolore et présentait

toujours une fluorescence bleu foncé. Le poids spécifique avait considérablement diminué.

	Densité primitive.	Densité finale.
Échantillon de pétrole I.	0,812	0,795
— — II.	0,820	0,782

Pour préparer la vaseline au moyen des pétroles lavés, on a soumis ces derniers à une distillation dans le vide (10 à 15 millimètres de mercure) jusqu'à 250°. Les vaselines obtenues étaient complétement inodores et incolores, parfaitement transparentes. Voici quels étaient le rendement, le poids spécifique et le point de fusion des produits.

	Rendement.	Poids spécifique.	Point de fusion.
Pétrole I.	13,8	0,8809	30 à 31°.
Pétrole II.	13,2	0,8785	30 à 31°.

Il est bon pour la détermination du point de fusion des vaselines d'employer la méthode de Wimmel (1) parce que, en raison de la transparence et de la consistance de ces corps il est très difficile de juger à quel moment ils sont véritablement liquéfiés.

On a fait l'analyse élémentaire de ces vaselines ainsi que celle des vaselines obtenues au moyen des résidus et on a obtenu les résultats réunis dans le tableau suivant :

	EN PARTANT DES RÉSIDUS.		EN PARTANT DU PÉTROLE I.			EN PARTANT DU PÉTROLE II.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.	86,99	86,67	86,30	86,54	86,55	86,14	86,17
H.	13,14	13,15	13,99	13,73	13,74	13,50	13,72

Si on prend les moyennes, on arrive aux rapports atomiques suivants :

Vaseline préparée au moyen des résidus.	7,23 C : 13,14 H.
— — — du pétrole I.	7,20 C : 13,82 H.
— — — du pétrole II.	7,18 C : 13,61 H.

Ces nombres montrent bien qu'avec les vaselines on se trouve en présence d'hydrocarbures purs.

Nous avons également analysé les parties liquides de la distillation des pétroles lavés. Nous avons trouvé avec les produits du pétrole I :

C = 85,30 et 85,10.
H = 14,82 et 14,84.

Avec les produits du pétrole II :

C = 85,06 et 85,30.
H = 14,79 et 14,72.

ce qui correspond aux rapports atomiques :

Pour le pétrole I : 7,10 C : 14,83 H
et — — II : 7,09 C : 14,75 H.

Les produits dérivent donc d'hydrocarbures purs, et il faut en conclure que les huiles lavées ne contiennent que des hycarbures ; elles ne renferment ni oxygène, ni soufre. En outre, si on compare les rapports atomiques des différents corps, on voit que les

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 267.

parties liquides de la distillation du pétrole sont plus riches en hydrogène et plus pauvres en carbone que le résidu de vaseline.

Nous avons fait des recherches sur la nature des substances absorbées par le noir animal; voici à quels résultats nous sommes arrivés :

Les pétroles I et II, bruts, ont été soumis exactement à la même distillation dans le vide que celle que nous avons décrite plus haut pour les pétroles lavés. Nous avons réuni ci-dessous les quantités, les propriétés et la composition des résidus obtenus.

	RENDEMENT poids pour 100.	DENSITÉ A 20°.	POINT de fusion.	CARBONE.	HYDROGÈNE.
En partant du pétrole I.....	20,3	0,9676	30 à 31°	86,64 à 86,34	12,94 à 13,17
En partant du pétrole II.....	17,6	0,9193	20 à 22°	85,65 à 85,91	12,90 à 12,97

Un essai particulier nous a montré que ces résidus ne contenaient pas d'azote et qu'ils ne renfermaient que des traces inappréciables de soufre; il en résulte donc, par différence, qu'en moyenne le résidu du pétrole I contenait 0,46 pour 100 et celui du pétrole II 1,29 pour 100 d'oxygène.

Ainsi, dans le traitement au noir animal, toutes les parties contenant de l'oxygène sont absorbées. Mais en outre, comme les résidus renferment proportionnellement plus d'hydrogène que les résidus non lavés, cela montre que le noir a retenu des hydrocarbures pauvres en hydrogène, de sorte que l'opération du lavage fournit des produits plus riches en hydrocarbures saturés.

Phénomènes qui se produisent dans la distillation de la vaseline. — Pour établir d'abord combien le point de fusion de la vaseline peut être élevé par la distillation d'une partie, et, en même temps, pour reconnaître si sa nature chimique ne varie pas dans la distillation, nous avons pris des échantillons des 2 vaselines obtenues au moyen des huiles brutes lavées et nous les avons distillés dans le vide, en fractionnant, jusqu'à ce qu'il ne restât plus que quelques gouttes de résidu ; nous avons pu voir ainsi que le point de fusion des produits de la distillation s'élève avec la température. Ainsi,

avec la	vaseline	du pétrole	I	il s'élève	de	22-23°	pour la fraction	250°-270°.
—	—	—		—	à	27°	—	290°-330°.
—	—	—	II	—	de	24°	—	250°-270°.
—	—	—		—	à	28°	—	290°-310°.

tandis que le point de fusion des résidus de distillation par le départ de la première fraction s'élève de 30°5 à 32 ou 33°; mais à partir de ce moment, il s'abaisse toujours. Dans les limites de température indiquées plus haut, il descend :

De 32°5 à 29° pour la vaseline du pétrole I.
De 31°5 à 27° pour la vaseline du pétrole II.

On peut conclure de ces faits que, par distillation ou évaporation d'une partie de la vaseline dans le vide, son point de fusion peut s'élever de 2 ou 3° tout au plus ; mais que si la distillation est poussée plus loin, il rétrograde, ce qui est probablement dû à une décomposition partielle.

Un fait remarquable qui s'observe dans ces expériences de distillation, c'est que les différents produits obtenus offrent tous une structure cristalline, tandis que les résidus jusqu'à la fin ont l'apparence amorphe du savon, particulière à la vaseline.

Les produits de la distillation de la vaseline ont tout à fait l'aspect d'un mélange de paraffine solide et d'huiles liquides; on s'est donc proposé d'en effectuer la séparation pour être en état d'étudier séparément ces parties constituantes. En raison de la consis-

tance molle de la paraffine et du peu de fluidité de l'huile, en raison aussi du peu de matière que nous possédions pour chaque fraction, il ne fallait pas songer à effectuer une séparation par filtration, aspiration ou pressurage; nous nous sommes alors servis d'une méthode fondée sur ce fait que si on a une solution éthérée de paraffine et d'huiles, l'alcool précipite plus facilement la paraffine que ces dernières. Cette méthode permet d'opérer sur de petites quantités de matières, tout en donnant une séparation convenable de la paraffine et des huiles. On dissout, à froid, le mélange à séparer, dans le moins possible d'éther, et on traite la solution obtenue, en agitant énergiquement par de l'alcool absolu jusqu'à ce qu'elle soit complètement remplie de flocons de paraffine, on filtre rapidement, on lave avec le moins possible d'alcool absolu; on laisse égoutter et on élimine les dernières traces d'alcool en chauffant au bain-marie. La liqueur filtrée est de nouveau traitée par l'alcool. On sépare de la même façon le précipité obtenu et on répète plusieurs fois sur la liqueur mère de cette deuxième précipitation le traitement à l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de paraffine, mais qu'il se sépare quelques gouttelettes d'huile. Enfin on prend la dernière liqueur, on évapore l'alcool et l'éther par distillation; on dissout le résidu dans le moins possible d'éther, on plonge la solution dans un milieu réfrigérant et on précipite par le moins possible d'alcool froid; on filtre dans un entonnoir refroidi, et, comme plus haut, on répète l'opération jusqu'à ce qu'il commence à se précipiter des gouttelettes d'huile. Pour compléter la séparation, la paraffine est soumise à un deuxième traitement (dissolution dans l'éther et précipitation par l'alcool).

Pour contrôler l'exactitude de la méthode, nous l'avons appliquée à 40 grammes d'un mélange connu de paraffine et d'huile de paraffine; on avait fait ce mélange en prenant :

30 parties de *paraffinum liquidum*,
et 10 parties de paraffine fusible à 56°.

Quand on a traité ce produit par le procédé à l'éther et à l'alcool, on a obtenu, rien que dans la première précipitation, 16 gr. 1; dans la deuxième, 9 gr. 3 de paraffine solide.

La méthode donne donc d'une manière approchée la teneur en paraffine et offre dans son emploi l'avantage de ne modifier en aucune façon les matières à séparer. Toutefois, nous ne savons pas si elle serait encore applicable avec des mélanges de paraffines très molles et d'huiles très épaisses ou avec des mélanges dans lesquels les deux corps entreraient dans des proportions très différentes de celles essayées jusqu'ici; nous faisons actuellement des recherches dans ce sens.

Dans le tableau suivant, les chiffres I, II, III, IV désignent les fractions obtenues dans la distillation de la vaseline du pétrole I; 1, 2, 3, 4 désignent les précipités successifs.

FRACTIONS.	POINT DE FUSION.	POINT DE FUSION DES PRÉCIPITÉS. 1.	2.	3.	4. (Dans le milieu réfrigérant.)	RESTE.
I. 250-270°	22 à 23°	50 à 51°	41 à 42°	35 à 36°	35°5 à 36°5	Liquide.
II. 270-290°	28 à 29°	41 à 42°	41 à 42°	23 à 24°	43 à 44°	Liquide.
III. 290-330°	27°	Quantités trop faibles.				—
IV. Environ la moitié de ce qui passe au-dessus de 330°	30 à 31°	55 à 56°	48 à 49°	35 à 36°	45 à 46°	Liquide.

A l'inspection de ces résultats, on observe ce fait remarquable que la paraffine (4) précipitée dans le milieu réfrigérant a toujours un point de fusion plus élevé que la dernière paraffine (3) précipitée à la température ambiante.

La même vaseline *non distillée* soumise à la même séparation donnait les fractions suivantes :

	1	2	3	4	5 (dans le milieu réfrigérant).
Point de fusion des précipités.	51°	49°	40 à 41°	29 à 30°	35 à 36°.

Aucune de ces dernières paraffines précipitées ne présentait de structure cristalline, tandis qu'au contraire, celles qui provenaient des fractions de la distillation étaient nettement cristallisées.

On obtient des résultats absolument semblables avec la vaseline du pétrole II et avec les produits de sa distillation.

Séparation de la vaseline en une partie solide et une partie liquide. — Nous avons fait d'autres expériences, où sans nous attacher à observer les points de fusion des diverses fractions de la précipitation, nous nous sommes simplement efforcés d'obtenir une séparation aussi complète que possible de la partie solide et de la partie liquide. La méthode de séparation employée était du reste la même que celle décrite plus haut pour le fractionnement. Seulement, pour ne pas avoir à effectuer un trop grand nombre de précipitations, on a dès le début ajouté une plus grande quantité d'alcool, de sorte que la solution éthérée était transformée par les flocons précipités en une bouillie claire. Après filtration, la liqueur fut débarrassée de l'alcool et de l'éther. On la redissolvait dans l'éther, et on répétait l'opération jusqu'à ce qu'on eût obtenu un produit parfaitement fluide. Finalement, comme plus haut, on opérait dans un milieu réfrigérant. Tous les précipités réunis furent de nouveau soumis à une nouvelle précipitation fractionnée après dissolution dans l'éther.

En partant de 100 grammes de vaseline du pétrole II, fusible à 30-31°, nous avons obtenu 40 gr. 8 de matière solide. Pour ne pas confondre ce corps avec la paraffine ordinaire, nous l'appellerons ***vaseline solide***.

Il était fusible à 40° et avait pour poids spécifique 0,8836 (à 20°). La partie liquide que nous appellerons *vaseline liquide* avait une densité égale à 0,8809 et commençait à se solidifier à — 10°.

Il est remarquable que la vaseline ($d = 0{,}87\,85$) possède un poids spécifique plus faible que celui de chacun des composants ; mais il y a à ce fait un précédent ; car, d'après les recherches de Grotowsky (1), certaines huiles de paraffines industrielles (mélanges de paraffine et d'huile) sont plus légères que leurs composants.

A l'analyse, les deux parties constituantes de la vaseline ont donné les nombres suivants :

	Vaseline solide.		Vaseline liquide.
C.	86,17	86,34	86,47.
H.	13,85	13,73	13,60.

Les deux corps doivent donc être considérés comme ayant même composition, ce qui s'accorde avec ce fait que leurs points d'ébullition sont presque les mêmes ; du reste, s'il en était autrement, par distillation de la partie liquide ou d'une certaine quantité de celle-ci, le point de fusion du résidu pourrait s'élever notablement.

Distillation de la vaseline liquide et de la vaseline solide. — Les deux corps commencent à bouilir de 240 à 245°, et distillés jusqu'à 340° donnent un produit de distillation qui, pour la vaseline solide, est égal, en poids, à 2 fois ; pour la vaseline liquide, à 3 fois le résidu. Le résidu de la première fond de 40 à 41° ; le distillé, de 36 à 37°. Le résidu et le produit de la distillation de la vaseline liquide étaient tous deux liquides ; mais le premier était aussi épais que les naphtes russes lourds. Enfin, notons encore que le

(1) *Zeitschrift für Berg, — Hütten, — und Salinenwesen*, 1876, t. 24, p. 42.

résidu de la vaseline solide était complètement amorphe; mais que le produit de distillation était nettement cristallin.

Après avoir observé ce fait que la vaseline solide ou la vaseline elle-même peuvent passer par distillation de l'état amorphe à l'état cristallisé, il nous a paru intéressant d'établir si, avec le changement de point de fusion, il ne se produisait pas peut-être aussi une modification dans la composition chimique. Pour résoudre cette question, nous avons distillé, comme il a été décrit plus haut, dans le vide, jusqu'à quelques gouttes de résidu un échantillon de vaseline solide fusible à 40°, et nous avons obtenu comme produit de la distillation un corps qui se prenait en une masse cristalline d'un jaune cireux fusible à 37°. Ce produit fut dissous dans l'éther de pétrole, décoloré par le noir animal, puis fondu (en se prenant, il subissait, contrairement à la vaseline, mais comme la paraffine, une forte contraction). L'analyse montra qu'il contenait 85, 98 et 86 pour 100 de carbone et 14,10 et 14,17 pour 100 d'hydrogène. Si on compare les résultats de ces analyses à la composition de la vaseline solide (en moyenne 86,25 pour 100 C et 13,79 pour 100 H), on trouve une augmentation sensible de l'hydrogène et une petite perte de carbone. On peut expliquer ce fait soit en disant que, dans la distillation, il se produit une simple séparation mécanique de parties riches en hydrogène qui distillent et de parties pauvres en hydrogène qui restent, soit en disant qu'il y a phénomène de dissociation. Cette dernière hypothèse ne peut être complètement rejetée, bien qu'on n'ait pas observé la formation de ces produits de décomposition gazeux qui accompagne ordinairement de pareilles dissociations. Nous sommes pourtant très disposés à admettre la première manière de voir.

Quand nous avons soumis de la *vaseline américaine* fusible de 32 à 33° à une séparation semblable par précipitation fractionnée, nous n'avons obtenu que 14 pour 100 de vaseline solide, fusible de 49 à 50°. Le reste était liquide à la température ordinaire. Toutefois, de nouvelles expériences sont nécessaires pour établir exactement les proportions des parties solides et liquides de la vaseline américaine.

En tout cas, des recherches que nous venons de décrire, on peut tirer cette conclusion que les vaselines naturelles sont des mélanges en proportions variables d'hydrocarbures solides et liquides qui, au moins pour la vaseline préparée au moyen de pétrole de Galicie, ont presque complètement la même composition centésimale et presque les mêmes points d'ébullition. Ces deux parties ne peuvent se séparer convenablement par distillation fractionnée. On n'a pu arriver à ce résultat que par précipitation fractionnée d'après la méthode décrite plus haut.

Au point de vue de la nature chimique de ces hydrocarbures solides et liquides de la vaseline, on peut encore faire remarquer que — au moins dans notre mode de préparation — ils sont tous saturés, car si l'on ajoute une goutte de brome aux huiles liquides ou aux vaselines solides, dissoutes dans le sulfure de carbone, il se produit un abondant dégagement d'acide bromhydrique, ce qui n'aurait pas lieu si ces corps contenaient des homologues, de l'éthylène et de l'acétylène. Nous n'avons pu décider s'ils contenaient des hydrocarbures aromatiques.

Les hydrocarbures solides de la vaseline sont amorphes, ce n'est que par distillation qu'ils se transforment en hydrocarbures à structure cristalline, d'où nous croyons pouvoir conclure qu'en général dans des pétroles bruts il ne préexiste pas de paraffine cristallisée, et que les hydrocarbures solides qu'ils contiennent souvent ont plutôt une nature chimique qui se rapproche de celle de la graisse minérale; beaucoup de chimistes ne considèrent du reste celle-ci que comme du pétrole desséché.

D'après les expériences que nous avons décrites, il existe sans aucun doute une différence profonde entre la vaseline naturelle et la vaseline artificielle; toutes les deux peuvent bien se scinder en une partie liquide et une partie solide; mais les composants de la vaseline artificielle ont des propriétés physiques et chimiques qui diffèrent essentiellement de celles des composants de la vaseline naturelle. Ainsi la première prend beaucoup plus facilement que la seconde une consistance grenue et, par distillation, on peut, sans difficulté la séparer de nouveau en huile et en cerésine. La viscosité est

aussi différente pour les deux substances comme le montrent les résultats d'expériences faites avec l'appareil d'Engler (1) (viscosité de l'eau = 1).

	à 45°.	à 50°.	à 80°.	à 100°.
Vaseline naturelle américaine.	4,8	3,7	2,1	1,6
Vaseline artificielle.	ne coule plus	ne coule plus	1,5	1,2

L'infériorité de la vaseline artificielle vis-à-vis de la vaseline naturelle au point de vue de l'homogénéité de la consistance s'accentue considérablement si on fond ces produits et si on les laisse prendre ensuite. Quand on chauffe de la vaseline naturelle, elle perd peu à peu son aspect de savon transparent pour passer à l'état de liquide, d'abord épais, puis très fluide. Comme le montre le tableau des viscosités, par refroidissement, le liquide s'épaissit de plus en plus et reprend la consistance d'un savon transparent sans qu'on puisse apercevoir la moindre apparence de cristallisation; au contraire, la vaseline artificielle perd peu à peu son aspect de graisse fondue pour passer à l'état savonneux, mais alors il se produit une transformation presque subite en liquide fluide, tandis que la vaseline naturelle possède encore à 80° plus de 2 fois, à 50° plus de 3 fois, à 45° presque 5 fois la viscosité de l'eau; la vaseline artificielle à 100° est presque aussi fluide que l'eau, et, cependant à 65°, elle est de nouveau devenue si épaisse qu'elle reste fixée dans les pointes de l'appareil.

Par refroidissement des vaselines, on observe des différences tout aussi notables. En un mot, la vaseline naturelle se comporte, par fusion, presque comme une graisse animale, ce qui n'a pas lieu pour la vaseline artificielle.

En ce qui concerne la teneur de la vaseline en acide, il faut distinguer l'acide qui provient dans ce produit du raffinage et celui qui s'y forme par l'addition de l'air. Dans le premier cas, il faut surtout envisager les acides sulfurés qui se forment dans le traitement de la vaseline à l'acide sulfurique, ou, s'il s'agit de vaseline artificielle, dans le traitement des composants (huile de vaseline et cerésine) et qui y restent en petite quantité. On s'est souvent occupé de la nocuité d'une pareille teneur en acide et on a cherché si on devait considérer la vaseline artificielle comme plus riche ou moins riche en acide que la vaseline naturelle. Il est bien certain qu'elles doivent en contenir toutes deux; car les modes de préparation de l'une comme de l'autre comportent l'emploi d'acide sulfurique pour la purification. Ce n'est que si on emploie le mode de préparation que nous avons appliqué à notre pétrole de Galicie qu'on peut être sûr d'avoir une vaseline dépourvue d'acides sulfonés.

Au sujet de l'acidité provenant de l'absorption de l'oxygène de l'air, des expériences ont été faites par R. Frésénius (2). D'après ce chimiste, 4 gr. 17 de vaseline américaine naturelle (de la *Chesebrough Company* à New-York), chauffés en tube avec de l'oxygène pendant 15 heures, absorbaient 21 cent. 8 cubes d'oxygène et, au contraire, 4 gr. 08 de vaseline de Virginie allemande (de *Hellfrisch et C*e, à Offenbach) absorbaient seulement 3 cent. 2 cubes d'oxygène. La première, après le traitement à l'oxygène, donnait une solution éthérée à réaction franchement acide, la solution éthérée de la deuxième présentait une réaction qui n'était que faiblement acide.

Comme le travail de Frésénius n'indique pas si la « vaseline de Virginie » allemande avait été obtenue par mélange de *Paraffinum solidum* avec de l'huile de paraffine, d'après les indications de la pharmacopée allemande, et comme il n'indique que par à peu près la quantité de l'acide formé, nous avons fait une nouvelle série d'expériences en les modifiant; nous avons ajouté à la vaseline une petite quantité d'eau, pensant que par la présence de la vapeur d'eau, l'oxydation ou l'acidification seraient facilitées. On a ainsi chauffé de 110 à 115° en tubes scellés, pendant 24 heures, 11 à 15 grammes de vaseline additionnée de 2 à 3 centimètres cubes d'eau, avec les quantités d'oxygène

(1) *Dingler's Journal*, t. 258, p. 126.
(2) *Id.*, t. 236, p. 503.

ndiquées plus bas. La réaction terminée, on mesurait la quantité d'oxygène absorbée en cassant la pointe du tube sous l'eau et notant la quantité d'eau qui entrait dans le tube, on décantait l'eau, et on titrait la quantité d'acide contenu dans cette eau et dans la vaseline, au moyen d'une lessive de potasse au 1 cinquantième normale. (La plus grande quantité d'acide se trouvait dans la vaseline.) On a fait, dans les mêmes conditions, deux expériences semblables avec de la graisse de porc pure. On a également recherché de la même façon lequel des 2 composants de la vaseline artificielle (*Paraffinum solidum* ou *liquidum*) exerce le plus grand pouvoir absorbant par rapport à l'oxygène.

Dans les trois expériences faites sur la vaseline naturelle, la matière employée provenait de la *Chesebrough Manufacturing Company* de New-York. La vaseline artificielle avait été obtenue par mélange de 1 partie de cerésine (*Paraffinum solidum*) avec 3 parties de deux sortes différentes d'huile de vaseline (*Paraffinum liquidum*), d'après les prescriptions de la pharmacopée allemande.

	QUANTITÉS EMPLOYÉES.		OXYGÈNE	TENEUR EN ACIDE	
	VASELINE, ETC.	OXYGÈNE.	ABSORBÉ.	EXPRIMÉE EN KOH.	
	gr.	c. c.	c. c.	milligr.	poids pour 100.
Vaseline naturelle I	12,9	59,5	34,9	5,5	0,043
— II	11,6	71,5	46,5	9,1	0,078
— III	14,7	76,3	42,9	10,5	0,071
Vaseline artificielle I	15,5	74,0	4,5	0,7	0,005
— II	11,7	69,1	4,7	0,7	0,006
— III	14,8	74,7	4,2	1,4	0,009
Graisse de porc I (1)	14,5	71,2	49,8	31,1	0,214
— II	14,9	57,3	42,0	39,4	0,264
Huile de vaseline I	12,0	56,7	5,5	—	—
— II	11,0	56,9	4,1	—	—
Cerésine	11,4	52,7	3,0	—	—

(1) La teneur primitive en acide des deux sortes de graisse a été déduite des résultats.

Les nombres du tableau sont des résultats nets. Les vaselines ne contenaient pas d'acide.

Il ressort de ces expériences que c'est la graisse de porc qui présente la plus grande tendance à absorber de l'oxygène et, proportionnellement, c'est encore dans cette graisse que se forme la plus grande quantité d'acide à la suite de cette oxydation. Car, tandis que, par exemple, 42 à 46 centimètres cubes d'oxygène absorbés par la vaseline de Chesebrough ne donnent que 9 à 10 milligrammes d'acide (exprimé en KOH, ce qui d'après les poids atomiques correspond à peu près au même poids d'acide acétique), 49 centimètres cubes d'oxygène absorbés par la graisse donnent 31 gr. 1 d'acide. Incomparablement plus faible est l'absorption d'oxygène par la vaseline artificielle. D'après les nombres du tableau, ce pouvoir absorbant n'est environ que le 1 dixième des autres et, naturellement, le degré d'acidité correspondant est aussi faible. Des deux composants, l'huile de paraffine paraît avoir un pouvoir absorbant plus considérable que la cerésine.

Au point de vue de l'emploi de la vaseline dans la pratique médico-chirurgicale, les expériences précédentes sont toutes favorables à la vaseline artificielle (*unguentum paraffini*) préparée d'après la pharmacopée allemande ; cependant nous croyons que l'on va beaucoup trop loin, si, pour cette raison, on veut rejeter complètement de la pratique l'emploi de la vaseline artificielle. Il faut, en effet, bien remarquer que ces expériences, ainsi que celles de Frésénius, ont été faites dans des circonstances très spéciales, excessivement favorables à l'absorption d'oxygène et à l'acidification, circonstances (tempé-

rature de 110°, pression élevée et oxygène pur) qui ne se rencontrent jamais dans l'emploi ordinaire de la vaseline.

Nous avons pris deux échantillons de 5 grammes de la même vaseline naturelle; nous les avons étalés en carrés de 16 centimètres sur des plaques de verre que nous avons exposées à l'air à côté d'un four pendant 14 jours; sur une autre plaque, nous avons de la même façon placé de la vaseline artificielle et de la graisse de porc. Au bout des 14 jours, nous avons trouvé les quantités suivantes d'acide dans les échantillons:

	Vaseline naturelle.		Vaseline artificielle.	Graisse de porc.
Poids pour 100 d'acide.	I	II		
(Exprimé en KOH). . .	0,025	0,026	0,015	0,048

La température, dans le voisinage du four, était de 30°. On voit que dans les échantillons la formation d'acide était très faible et pas beaucoup plus grande pour la vaseline naturelle que pour la vaseline artificielle. On a aussi chauffé en tubes de verre, comme il a été dit plus haut, les produits avec de l'air atmosphérique pendant deux jours de 40 à 50°. L'absorption a été la suivante:

	Vaseline naturelle.	Vaseline artificielle.	Graisse de porc.
Oxygène, centimètres cubes. . . .	2,0	1,5	2,3

La substitution d'oxygène pur à l'air atmosphérique ne donnait que des différences insensibles.

D'après cela, dans les conditions où la pratique médico-chirurgicale emploie la vaseline, la vaseline naturelle possède aussi une grande résistance à l'acidification, et elle offre sur le mélange artificiel de la pharmacopée l'avantage d'une plus grande homogénéité aux points de vue physique et chimique, d'une consistance savonneuse plus accentuée et plus stable aux diverses températures, enfin d'une viscosité notablement plus grande aux températures élevées; car la vaseline artificielle qui, pour un refroidissement relativement faible, devient grenue, devient très fluide pour une faible élévation de température. On invoque bien en faveur de la vaseline artificielle sa plus grande résistance aux agents chimiques énergiques, comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique, etc.; mais cette indifférence chimique n'est pas d'une grande importance au point de vue de l'emploi du produit.

Dans toutes les circonstances où il s'agit d'avoir, à une température assez élevée, un corps d'une consistance graisseuse et visqueuse, la vaseline naturelle est à préférer à la vaseline artificielle; cela résulte bien du tableau des viscosités que nous avons donné plus haut. Au contraire, dans l'emploi des températures élevées, si une acidification sensiblement plus faible que celle de la graisse de porc est à redouter, on donnera la préférence à la vaseline artificielle.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 mars 1887.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Le comité reçoit un mémoire de M. Max Becke, sur un nouveau mode de fixation du chrome sur coton. Le principe de la méthode consiste à réduire l'acide chromique en présence de la fibre par l'aniline; il se fixe suivant les proportions un gris d'aniline plus ou moins foncé et une certaine proportion d'oxyde de chrome. Si ensuite on teint avec une matière colorante tirant sur oxyde de chrome, on obtient des nuances très solides qui résultent de la combinaison de la laque chromique et du gris.

L'examen de ce travail est renvoyé à M. Henri Grosheintz, membre de la Société et auteur d'une note sur un thermomètre métallique récemment publiée au Bulletin.

Le comité demande, sur la proposition de M. Albert Scheurer, l'adjonction de M. Grosheintz.

Séance du 13 avril 1887.

M. Henri Grosheintz remercie le comité de l'avoir admis au nombre de ses membres.

Une lettre de M. A. Gauswindt accompagne un numéro du *Deutschen Färber-Zeitung*, et recommande cette publication à l'attention de la Société industrielle. — Le comité décide qu'il n'y a pas lieu de s'abonner à ce journal.

Sur la demande de M. Casanovas, ouverture est faite du pli cacheté déposé par lui le 17 octobre 1886 à la Société industrielle et concernant un procédé d'enlevage sur rouge Congo au moyen de l'acétate d'étain :

L'acétate d'étain, additionné d'une petite quantité de bleu vapeur (bleu de Prusse), donne un blanc satisfaisant. Additionné de graines de Perse, il fournit un jaune. Ce jaune, mélangé au bleu vapeur, produit un olive. A ces couleurs on peut associer un noir au campêche réduit. Il en résulte une gamme assez variée pour exécuter sur rouge Congo les enluminages usités dans l'article enlevage sur rouge Andrinople.

Note.—L'acétate d'étain est employé en remplacement du chlorure stanneux, qui affaiblit le tissu.

M. Elbogen, de Vienne, avait chargé, au mois de janvier 1887, M. Robert Bourcart de présenter à la Société industrielle de Mulhouse des échantillons de kaolin destinés à appuyer une demande de concours pour l'un des prix du programme. L'examen de ce produit a été fait par M. Henri Risler, chimiste chez MM. Schæffer, Lalance et Cie.

Il résulte du rapport de M. Risler que le kaolin de M. Elbogen ne se montre pas supérieur aux meilleures marques employées dans le pays; bien qu'il soit d'excellente qualité, il n'atteint pas le degré de pureté exigé par l'énoncé du prix visé. En conséquence, le comité décide que la question reste ouverte.

Le rapport de M. Risler décrivant le procédé appliqué par lui à l'analyse du kaolin sera inséré au Bulletin; il sera suivi d'une observation de M. Jules Meyer relativement aux essais à la plaque de cuivre.

M. Robert Bourcart donne sur les analyses faites dans son laboratoire, du 1er avril 1886 au 7 avril 1887, des renseignements très intéressants.

Le nombre de ces analyses s'est élevé à 886; elles portent pour la plupart sur des matières alimentaires : lait, vin, bière, etc., etc. Le comité prie M. Bourcart, en raison de l'intérêt qui s'attache, pour la ville de Mulhouse, à ce genre de travaux, de présenter à la Société industrielle un résumé de cette statistique, destiné à paraître au Bulletin.

M. Camille Kœchlin signale au comité la solubilité de l'aniline dans l'eau de savon; on arrive à dissoudre dans un litre d'eau de savon une centaine de grammes d'aniline, l'eau de savon employée étant à la concentration de 125 grammes de savon sec par litre d'eau. Cette dissolution additionnée de chromates deshydrogénants de l'aniline peut donner du noir par immersion acide.

Le comité chargé de reviser la liste des publications périodiques auxquelles la Société industrielle est abonnée, juge que les deux publications : *The Chemical News*, Londres, *Le Moniteur de la Teinture*, Paris, ne lui sont pas nécessaires.

CORRESPONDANCE

M. J.-E. de Vrij nous adresse, trop tard pour l'insérer ce mois-ci, une longue dissertation, où il est souvent question de M. O. Hesse.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie HACHETTE et C^e, 70, boulevard Saint-Germain.

Encyclopédie populaire des Sciences et de leurs applications.

La librairie Hachette vient de mettre en vente, sous ce titre **les Comètes,** le dixième volume d'une collection qui est appelée, croyons-nous, à un légitime succès. Une série d'ouvrages populaires traitant des sciences astronomiques et physiques, sous la forme de monographies à la fois très substantielles et très élémentaires, rédigées avec clarté et simplicité, où la science, sans perdre de son exactitude rigoureuse, est mise à la portée de tous, où les applications pratiques de la science sont décrites dans tout ce qu'elles ont de plus utile et de plus nouveau, telle est l'œuvre poursuivie par l'auteur du Ciel et du Monde physique sous le titre qu'on lit en tête de cette notice.

Dans ces grands ouvrages de luxe, M. Amédée Guillemin, grâce aux puissantes ressources mises à sa disposition, avait ses coudées franches pour donner à son texte tous les développements nécessaires à un magistral exposé de la science : l'abondance des vignettes et des planches lui permettait en outre de mettre sous les yeux mêmes du lecteur ces splendides phénomènes dont les profondeurs des cieux ne sont pas moins prodigues que la nature terrestre.

L'*Encyclopédie populaire* des sciences, sous un format plus modeste, offre un avantage que ne pouvaient avoir des publications forcément coûteuses. Dans la pensée de l'auteur, et des éditeurs, elle est appelée à entrer comme un élément essentiel dans la bibliothèque des petites bourses. Dans ce but, chacun des volumes dont elle se compose, bien qu'il soit orné de vignettes aussi nombreuses que soignées, tiré sur joli papier, et imprimé avec soin en élégants caractères, se vend à un prix d'une modicité excessive. Est-ce donc nous avancer beaucoup que de prédire, comme nous l'avons fait plus haut, aux ouvrages successifs de la collection, le plus bienveillant accueil du public intelligent, désireux de s'instruire ? Les premiers volumes de l'*Encyclopédie populaire*, déjà tirés à 15, 20 et 30 mille exemplaires, répondent victorieusement à cette question.

La *Petite Encyclopédie populaire* de M. Amédée Guillemin comprend déjà les ouvrages suivants :

La Lune; 6^e édition. 1 volume avec 2 grandes planches tirées hors du texte et 46 figures (Ouvrage couronné par la Société pour l'instruction élémentaire).

Le Soleil; 6^e édition. 1 volume avec 58 figures (Ouvrage couronné par la Société pour l'instruction élémentaire).

Les Étoiles; 3^e édition. 1 volume avec 63 figures, une carte céleste et une planche coloriée.

Les Nébuleuses ; notions d'astronomie sidérale. 1 volume avec 66 figures.

La Lumière et les Couleurs; 4^e édition. 1 volume avec 71 figures.

Le Son, notions d'acoustique physique et musicale ; 3^e édition. 1 volume avec 70 figures.

Le Feu souterrain, volcans et tremblements de terre. 1 volume avec 55 figures.

Le Télégraphe et le Téléphone. 1 volume avec 101 figures.

Le Beau et le Mauvais Temps. 1 volume avec 77 figures.

Les Comètes, 1 volume avec 46 figures.

Chaque volume de format in-16 se vend, broché, 1 fr. 25.

Librairie GEORGES MASSON, Éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain.

Etudes expérimentales et cliniques sur la tuberculose, publiées sous la direction de M. le professeur Verneuil. 1 volume in-8° de 336 pages. Prix, 6 francs. — Ce premier fascicule contient : Notice sur les travaux de Louis Thaon (de Nice), relatifs à la tuberculose, par M. Petit (L.-H.). — Sur les phénomènes de la karyokinèse observée dans la tuberculose, par M. Cornil. — Sur l'atténuation du virus de la tuberculose, par M. Gosselin. — Moyens de rendre l'organisme réfractaire à la tuberculose, par MM. Raymond et Arthaud. — Notes sur la tuberculose expérimentale, par M. Daremberg. — Sur quelques faits expérimentaux relatifs à l'histoire de l'hérédo-tuberculose, par MM. Landouzy et Martin. — De la tuberculose externe congénitale et précoce, par M. Lannelongue. — Sur la tuberculose du foie, par MM. Brissaud et Toupet. — De la tuberculose primitive des bourses, par M. Reclus. — De la tuberculose oculaire, par M. Valude. — Sur le traitement de la phtisie pulmonaire par les injections rectales gazeuses (méthode du Dr Bergeon), par M. L.-H. Petit. — Contre-indications des injections rectales gazeuses, par M. Bergeon. — Lithiase et tuberculose, par M. Verneuil. — De la généralisation tuberculeuse, après l'ablation d'un tubercule local, par M. Demars. — Remarques sur le même sujet. Addition de nouveaux faits, par M. Verneuil. — Du traitement préopératoire, par M. Verneuil. — Panaris tuberculeux du médius, par MM. Peyrot (J.-J.) et Jonesco. — D'un nouveau traitement des adénopathies tuberculeuses de la région cervicale, par M. F. Verchère.
Un second fascicule, pareil au présent, est en voie de préparation.

Conférences sur l'histoire naturelle, à l'usage des candidats à la licence et des étudiants en médecine, par M. P. de Sède, ancien élève des hautes études, professeur de sciences naturelles, membre de la Société géologique de France. 1 volume in-12 de 636 pages, enrichi de 251 figures intercalées dans le texte. Prix : 8 francs.

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston Tissandier, rédacteur en chef du journal *La Nature*. 1 volume in-18 de 388 pages, 3e édition. — Volume précieux à consulter. Recettes bien choisies.

Librairie J. HETZEL et Ce, Éditeurs, 18, rue Jacob.

Parmi les nombreuses publications de cette importante maison, il faut signaler tout particulièrement la Bibliothèque des Professions industrielles, commerciales et agricoles.

Elle se compose de *onze séries*, qui se subdivisent comme suit :

A. Sciences exactes. — B. Sciences d'observation. — C. Art de l'Ingénieur. — D. Mines et Métallurgie. — E. Professions commerciales. — F. Professions militaires et maritimes. — G. Arts et Métiers, Professions industrielles. — H. Agriculture, Jardinage, etc. — I. Economie domestique, Comptabilité, Législation, Mélanges. — J. Fonctions politiques et administratives, Emplois de l'Etat, Départementaux et Communaux, Services publics. — K. Beaux-Arts, Décoration. Arts graphiques.

Le dernier volume qui vient de paraître appartient à la série B et porte le n° 5. Il est intitulé **L'Ingénieur électricien**, guide pratique de la construction et du montage de tous les appareils électriques. Il forme un volume in-12 de 316 pages, enrichi de 108 gravures intercalées dans le texte.

Librairie FÉLIX ALCAN, 108, boulevard Saint-Germain.

Bibliothèque utile. — H. Gossin. *La Photographie*, son histoire, ses progrès, ses applications. 1 volume in-32 de 186 pages ; prix : 60 centimes. — E. Genevoix. *Les Matières premières*. 1 volume in-32 de 192 pages ; prix : 60 centimes.

Vient de paraître, chez Marpon et Flammarion, un ouvrage appelé à un grand retentissement : **Stephano Merlatti,** *Histoire d'un Jeûne célèbre*, précédée d'une fine et savante étude médico-anecdotique sur le jeûne et les jeûneurs. Ce livre renferme des pages d'un puissant intérêt, aussi bien pour les gens du monde que pour les savants qui ont suivi de près la retentissante expérience du jeûneur italien. L'ouvrage est dû à la plume habile de deux écrivains qui n'en sont plus à faire leurs preuves : MM. les docteurs E. Monin et Ph. Maréchal.

Librairie GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.

La Photographie du Ciel. — Le dernier numéro de *l'Astronomie*, revue mensuelle d'Astronomie populaire, publie une remarquable étude de M. Camille Flammarion sur la photographie céleste et sur les décisions prises par le congrès. Plusieurs belles héliogravures reproduisent sans retouche les dernières photographies obtenues à l'Observatoire de Paris. — Prix du numéro : 1 fr. 20.

Librairie J. MICHELET, 25, quai des Grands-Augustins.

Encycolpédie. — *Photographie.* — Nouveaux procédés de reproductions industrielles avec ou sans teintes, modelées au moyen des sels d'argent, de platine, d'urane, de cuivre, etc., par A. Fische. 1 volume in-18 de 140 pages.

Notice sur la cuvette laboratoire pour développer et fixer les clichés au gélatino-bromure d'argent sans laboratoire spécial et en pleine lumière, par G. Bourguignon. 1 volume in-18 de 36 pages.

Librairie HACHETTE et C^e, 70, boulevard Saint-Germain.

L'atmosphère. Météorologie populaire, par Camille Flammarion. — Cette publication formera un magnifique volume grand in-8° de 800 pages, qui paraîtra en 25 livraisons à 50 centimes. Chaque livraison de 32 pages, protégée par une couverture, comprendra de nombreuses gravures. Cet ouvrage, illustré de 300 figures environ, contiendra 15 planches en chromotypographie, 2 cartes tirées en couleurs et 17 cartes insérées dans le texte. Il paraît régulièrement une livraison par semaine, le samedi, depuis le 26 mars 1887.

Association française pour l'avancement des sciences. Compte rendu de la quinzième session, Nancy, 1886.— Vient de paraître la première partie contenant les documents officiels et les procès-verbaux. — 1 vol. grand in-8° de 330 pages. — La 2^e partie, la plus importante, paraîtra lors de la prochaine session, en août 1887. On peut se procurer le premier volume au secrétariat de l'**Association,** 4, rue Antoine-Dubois.

Libraire GEORGES MASSON, 120, boulevard Saint-Germain.

Etudes expérimentales et cliniques sur la tuberculose, publiées sous la direction de M. le professeur Verneuil. — Secrétaire de la rédaction : docteur L.-H. Petit. — Premier fascicule, 1 volume in-8° de 338 pages. — Cet ouvrage est vendu au profit de la souscription pour un fonds d'encouragement pour les études sur la guérison de la tuberculose. — A la date du 15 février 1887, le montant de la souscription était de 54,602 fr. 75 cent.

Le Propriétaire-Gérant : D^r QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et C^e, 2, rue Christine.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire Partie (1er semestre) du tome Ier (4e série) de l'année 1887

du *Moniteur scientifique*.

Février. — 542e Livraison.

Mars. — 543e Livraison.

Avril. — 544e Livraison.

Mai — 545e Livraison.

Juin. — 546e Livraison.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I^er^. — II^e^ PARTIE

TRENTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

PARIS. — IMPRIMERIE L. BAUDOIN ET Cᵉ, 2, RUE CHRISTINE.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte rendu des Académies et Sociétés savantes et Revue des progrès accomplis dans les Sciences physiques chimiques et naturelles

---

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET DES BREVETS FRANÇAIS ET ÉTRANGERS

INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE DES ARTS CHIMIQUES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE DE PUBLICATION

JOURNAL MENSUEL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME TRENTIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1887

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr QUESNEVILLE

Seul Propriétaire et Éditeur dudit Journal

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I[er]. — II[e] PARTIE

Livraison 547 JUILLET Année 1887

NOUVEAUX PROCÉDÉS

D'ANALYSE DE PRODUITS INDUSTRIELS OU PHARMACEUTIQUES ET DE SUBSTANCES ALIMENTAIRES

Dosage du phosphore dans l'acier et le fer.

Par P. Vorwek.

(*Chemiker Zeitung*, 1887, p. 98.)

L'extension du procédé de déphosphorisation de Thomas a nécessité l'établissement d'une méthode d'analyse sûre et rapide pour le dosage du phosphore dans les aciers.

Le dosage du phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, préalablement séparé à l'aide du molybdate et précipité comme phosphate ammoniaco-magnésien, donne des résultats indiscutablement précis, lorsque l'on opère avec des soins suffisants. Mais il exige de la part de l'opérateur une attention soutenue et cause de grandes pertes de temps, lorsque l'on a affaire à des produits peu phosphorés ; dans ce cas, si la destruction des substances organiques n'est pas complète, le pyrophosphate de magnésie obtenu est impur, ce qui rend le résultat inexact. C'est pour ce motif que l'on a cherché à détruire les matières organiques par un agent oxydant, puis à engager le phosphore dans une combinaison molybdique de composition constante que l'on puisse peser pour le calcul de l'analyse.

Parmi les travaux dont ce but a fait l'objet, nous nous arrêterons plus spécialement à ceux de Wood, qui propose de brûler les matières organiques par l'acide chromique, et à ceux de Meineke, qui transforme le phosphomolybdate d'ammoniaque, par une légère calcination, en pyrophosphomolybdate de molybdène.

Dans le laboratoire des usines « *Rheinischen Stahlwerke* », à Ruhrort, ces réactions ont été soumises à un contrôle approfondi. On a reconnu que lorsque la proportion de matière organique ne dépasse pas 3 pour 100 de l'échantillon analysé, l'oxydation se fait très bien et complètement par une ébullition de 15 à 20 minutes avec l'acide chromique. Si la proportion de carbone chimiquement combiné dépasse 3 pour 100, comme c'est le cas par exemple dans les fontes spéculaires et les fers manganésés, il ne paraît

pas que l'on arrive à la destruction totale de la substance organique par l'ébullition en liqueur chromique; il faut alors évaporer à sec et calciner.

Les résultats de Meineke ont été entièrement confirmés en ce qui touche la composition du produit de la calcination du phosphomolybdate ammoniacal ; le produit chauffé à 400° environ répond à la formule : $P^2O^5.4\ (Mo^6O^{17})$. L'acide silicique dissout dans l'acide nitrique peut être négligé.

Les essais ont été faits comparativement d'une part avec la méthode usuelle au molybdène et à la magnésie, d'autre part avec le procédé chromique-molybdique. Celui-ci s'applique de la manière suivante :

On pèse, suivant la richesse présumée en phosphore, de 0 gr. 3 à 8 grammes de l'échantillon que l'on dissout dans l'acide nitrique de poids spécifique 1.2, en quantité convenable; on ajoute ensuite 60 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, $d = 1.4$ et 5 centimètres cubes d'une solution d'acide chromique contenant 400 grammes de cet acide au litre. On fait bouillir vigoureusement pendant 15 à 20 minutes. L'addition d'acide nitrique concentré est indispensable pour élever le point d'ébullition de la liqueur et activer l'oxydation par l'acide chromique.

Lorsque la substance organique est brûlée, on laisse un peu refroidir, puis on ajoute 50 à 60 centimètres cubes d'eau de façon à ramener la température à 50-55° au plus. Si l'on néglige cette précaution, on court le risque, en ajoutant les 100 centimètres cubes d'ammoniaque à 0.96, d'éprouver des pertes par projection.

La neutralisation élève la température à 75-80° centigrades, de telle manière que la précipitation de l'acide phosphorique par la liqueur molybdique usuelle se fait immédiatement. La formation du précipité jaune est facilitée par une bonne agitation.

Au bout de deux heures de repos, on décante la liqueur claire et l'on jette le précipité sur filtre; on lave avec la solution de nitrate d'ammonium à 10 pour 100.

Le filtre encore humide est passé dans une capsule de porcelaine tarée et chauffé doucement à la flamme directe. L'incinération du filtre et la calcination du sel jaune se font très bien à la flamme d'un bec de Berzélius (bec à couronne) et ne demandent pas plus de 10 à 15 minutes. Avec un peu d'habitude on arrive très bien, après quelques tâtonnements, à régler la flamme du gaz de façon à atteindre approximativement la température voulue de 400°. Le produit de la calcination, gris bleuté, contient 1.754 pour 100 de phosphore.

Si la dissolution dans l'acide nitrique était troublée par un dépôt d'acide silicique et de graphite, on l'étendrait à un volume connu, on la filtrerait à travers un filtre à pli sec dans un vase également sec, et l'on en prendrait une partie aliquote pour l'analyse.

Il est avantageux de peser la substance analysée de manière à n'obtenir pas plus de 1 gramme de précipité calciné; car les creusets de porcelaine suffisent dans ce cas pour la dessiccation et la calcination du phosphomolybdate. Si l'on désire opérer sur de plus fortes quantités, il vaut mieux se servir de capsules de platine comme l'a recommandé Meineke.

Les impuretés qui peuvent accompagner le précipité molybdique et qui, dans la méthode usuelle, donneraient lieu à des erreurs tout à fait notables, peuvent être négligées lorsque l'on pèse le pyromolybdate d'oxyde de molybdène, à cause de la teneur très faible de ce sel en phosphore. Soit, par exemple, un échantillon de 5 grammes d'acier Thomas, contenant 0,0533 pour 100 de phosphore; supposons que le précipité calciné contienne 4 milligrammes d'oxyde ferrique : le résultat de l'analyse sera de 0.0547 pour 100, c'est-à-dire de 0.0014 pour 100 seulement trop élevé.

En ce qui concerne la commodité de cette méthode, il suffira de dire qu'un chimiste exercé peut, dans une journée de huit heures de travail, mener à bien, sans se presser, 20 dosages de phosphore.

Depuis trois mois, elle est exclusivement employée dans le laboratoire de la Société « Rheinischen Stahlwerke », où elle rend tous les services qu'elle promettait comme

rapidité d'exécution et sûreté de résultats. On peut donc la recommander vivement à tous les laboratoires d'usines métallurgiques.

Lorsque l'on analyse des échantillons contenant plus de 3 pour 100 de carbone chimiquement combiné, on évapore à siccité le produit de dissolution nitrique, et l'on détruit par la calcination les substances organiques. On reprend par l'acide chlorhydrique et l'on filtre pour séparer la silice. En évaporant de nouveau, on se débarrasse de l'excès d'acide chlorhydrique, puis on sursature par l'ammoniaque; on redissout l'hydrate ferrique précipité par l'acide nitrique, on ajoute 30 centimètres cubes de solution concentrée de nitrate d'ammoniaque (750 grammes au litre) et l'on provoque la précipitation du phosphomolybdate en ajoutant 75 centimètres cubes de solution molybdique et chauffant la liqueur à 80-85°.

Pour le reste, on opère comme il a été dit plus haut.

Voici quelques analyses d'acier faites par ce procédé concurremment avec le procédé au molybdène et à la magnésie:

NATURE DE L'ÉCHANTILLON.	C pour 100.	Si pour 100.	Ph pour 100.	
			Ancien procédé.	Nouveau procédé.
Acier Thomas	0.09	»	0.058	0.0585
—	0.16	»	0.058	0.058
—	0.20	»	0.0705	0.070
Acier Bessemer	0.27	0.17	0.118	0.116
—	0.33	0.21	0.082	0.083
Acier Martin	0.10	0.01	0.112	0.1115
—	0.41	0.39	0.085	0.0835
Acier Thomas blanc	»	0.317	2.63	2.63
—	»	0.42	1.77	1.78
Acier Thomas gris	»	0.92	1.86	1.87
Fonte brute grise	»	3.01	0.187	0.188

Influence des corps étrangers sur les propriétés du cuivre raffiné.

Par Wilh. Stahl.

Dissertation inaugurale, d'après *Dingler's polyt. Journ.*, t. 262, p. 272.

Les indications des auteurs sur l'influence des impuretés dans le cuivre raffiné ne sont pas très concordantes. Les travaux de Hampe, qui s'est occupé non seulement de la dose de l'élément étranger, mais aussi de la forme sous laquelle il est contenu dans le cuivre, ont jeté beaucoup de lumière sur cette question (1). Cet auteur a montré que la même proportion d'un même élément influençait très diversement la solidité du cuivre (cassure à froid ou à chaud), suivant qu'il y était allié ou contenu à l'état d'oxyde dissout.

Les résultats de Hampe sont résumés dans le tableau suivant :

(1) Hampe, *Zeitschrift für das Berg, Hutten und Salinenwesen*, 1873 et 1874.

CORPS ÉTRANGERS DANS LE CUIVRE.		LE MÉTAL OFFRAIT LES PROPRIÉTÉS SUIVANTES :
DÉSIGNATION.	DOSES POUR 100.	
OXYGÈNE (A l'état d'oxydule cuivreux.)	0.10	Faible diminution de la malléabilité à la température ordinaire.
LE MÊME	0.25	Diminution notable de la malléabilité, etc.
SOUFRE (A l'état de sulfure cuivreux.)	0.05	Comparé à du cuivre chimiquement pur s'est montré un très peu plus cassant à froid.
LE MÊME	0.50	Fortement cassant à froid.
ARSENIC (Sous la forme d'arséniate cuivreux.)	0.10	Nulle tendance à la cassure à froid ou à chaud.
LE MÊME	0.55	Cassant à froid, tendance à peine marquée à chaud.
LE MÊME (Allié à l'état métallique, obtenu par réduction dans un courant d'hydrogène des produits précédents.)	de 0.10 à 0.50	Aucune tendance à la cassure ni à froid ni à chaud. Malléabilité et ténacité excellentes, toutes qualités qui manquaient absolument aux produits non réduits contenant la même proportion d'arsenic à l'état de cupro-arséniate.
LE MÊME (A l'état métallique comme précédemment.)	1.00	Légèrement cassant à chaud. Légère diminution de la ductilité.
ANTIMOINE (Contenu dans le cuivre à l'état de cupro-antimoniate.)	0.50	Nulle tendance à la cassure, ni à froid ni à chaud.
LE MÊME (A l'état métallique, obtenu par réduction du précédent dans un courant d'hydrogène.)	0.50	Ténacité d'un bon cuivre raffiné ; tendance à la cassure à chaud.
CUIVRE GRIS (Antimoniate de cuivre et de nickel.) $6\,Cu^2O, Sb^2O^5 + 8\,NiO, Sb^2O^5$.	0.726 Cu = 0.2622 Sb = 0.1684 Ni = 0.1629 O = 0.1325	Bonne malléabilité ; ténacité moindre que celle du cuivre pur.
LE MÊME (Après déduction de la combinaison oxygénée.)	Sb = 0.166	Ténacité plus grande qu'avant la réduction.
PLOMB (A l'état métallique.)	0.15	Ténacité et ductilité normales.
LE MÊME	0.30	Tendance à la cassure à chaud.
LE MÊME	0.40	Tendance plus accentuée à la cassure à chaud ; diminution de la ténacité à la température ordinaire.
LE MÊME (A l'état d'oxydule cuivreux et d'oxyde de plomb.)	Pb = 0.229	N'est cassant ni à chaud ni à froid ; se lamine bien.
LE MÊME	Pb = 0.451	Très légèrement cassant à froid mais pas à chaud.
LE MÊME	Pb = 0.591	Notablement cassant à froid ; ténacité amoindrie, mais n'est pas cassant à chaud lorsque l'on prend soin de chauffer au rouge avant de marteler.
LE MÊME (A l'état d'arséniate.)	Pb = 0.119	Propriétés d'un bon cuivre raffiné.
BISMUTH (A l'état métallique.)	0.05	Cassant à froid et encore plus à chaud.
LE MÊME	0.10	Mêmes phénomènes encore plus accentués.
LE MÊME (A l'état d'antimoniate.)	0.06	Propriétés d'un bon cuivre raffiné.

CORPS ÉTRANGERS DANS LE CUIVRE.		LE MÉTAL OFFRAIT LES PROPRIÉTÉS SUIVANTES :
DÉSIGNATION.	DOSES POUR 100.	
LE MÊME.................. (Comme le précédent.)	0.203	Cassant à chaud.
LE MÊME.................. (A l'état d'oxyde.)	0.230	Cassant à chaud et à froid.
ÉTAIN	0.10 à 1.00	N'est cassant ni à chaud ni à froid. Les cuivres contenant plus de 1 pour 100 d'étain montrent une tendance marquée à la cristallisation.
SILICIUM	3.666	Grande ténacité et dureté. La couleur de l'alliage rappelle celle du bronze ; cassure éclatante devenant peu à peu rougeâtre à l'air.
PHOSPHORE .... (A 50 kilogrammes de cuivre fondu on a ajouté 50 grammes de phosphore.)	0.10 (?)	Remarquable ductilité, ténacité, malléabilité, etc. Le poids spécifique du cuivre ainsi traité est passé de 8.690 à 8.924.
CARBONE..................	»	N'est pas absorbé par le cuivre.

On voit, d'après ce tableau, l'extrême influence de *la forme* sous laquelle le métal étranger se trouve contenu dans l'alliage. Ainsi, 0.05 pour 100 de bismuth à l'état métallique rendent le cuivre impropre à tout travail ; le bismuth en même quantité, mais à l'état d'antimoniate n'exerce aucune influence sensible sur les qualités du métal. Ainsi s'explique l'effet défavorable résultant d'un réduction poussée trop loin de certains cuivres.

Un autre exemple bien curieux est celui du plomb qui, à l'état métallique, rend le cuivre cassant à chaud et non à froid, tandis qu'il produit un effet inverse, quoique moins marqué à proportion égale, lorsqu'il se trouve dissout dans le cuivre à l'état d'oxyde, probablement sous la forme $2\,Cu^2O.\,PbO$.

Les principales conclusions du travail de l'auteur sont, en résumé :

1° Que le rochage ou coulage du cuivre n'est pas produit dans tous les cas uniquement par un dégagement de gaz sulfureux, mais aussi quelquefois par les gaz du foyer qui se dissolvent dans le cuivre fondu et s'en dégagent de nouveau au moment de la solidification.

2° Que certains cuivres raffinés, exempts d'arsenic et de plomb, absorbent déjà des gaz avant que la réduction n'ait été poussée à 0.07 et 0.05 pour 100 d'oxygène, c'est-à-dire au point où le métal acquiert sa ténacité maximum ; ces cuivres, à cause de la porosité qui résulte du dégagement des gaz au moment de la solidification, sont beaucoup moins propres aux travaux mécaniques que des cuivres plus denses quoique moins purs.

3° Enfin, que de petites quantités de *plomb* (environ 0.25 pour 100), *d'arsenic* (environ 0.4 pour 100 et même plus) et, dans les cuivres exempts de plomb et de bismuth, des traces de *phosphore*, agissent favorablement sur la ténacité, la malléabilité et la ductilité du cuivre.

Emploi de l'acide oxalique dans l'analyse qualitative et quantitative.

Par C. LUCKOW (*in-extenso*).

(*Chemiker Zeitung*, 1887, p. 5.)

L'acide oxalique ne produit aucun précipité dans les solutions des sels suivants : *Chlorures chromique, aluminique, stannique, ferrique, antimonique* et *arsénique*.

Au contraire, il se produit des oxalates insolubles dans l'eau et dans les acides sulfurique, nitrique et oxalique dilués, avec les solutions des sels :

Antimonieux, stanneux, sels de plomb, d'argent, de zinc, de nickel, de cobalt, de baryum, de strontium et *de magnésium.*

Un grand nombre de ces oxalates engendrent des sels doubles solubles avec les oxalates alcalins.

Les oxalates de Ba, Sr, Ca, Pb et Ag ne forment point d'oxalates doubles solubles.

Les oxalates de Ba et Mg, comme celui de l'oxyde mercurique se dissolvent dans le chlorure d'ammonium.

Les oxalates ferreux, stanneux et antimonieux sont insolubles dans l'eau et dans l'acide oxalique étendu, tandis que les oxalates ferrique, stannique et l'acide antimonique ne sont pas précipités par l'acide oxalique. Ce dernier peut donc servir à distinguer le degré d'oxydation des métaux Fe, Sn, Sb et Hg.

Les chlorures et sulfates insolubles des métaux du cinquième groupe, à l'exception du chlorure d'argent, se transforment assez facilement en oxalates par ébullition avec l'acide oxalique.

Il résulte de ces faits que l'acide oxalique nous donne le moyen de séparer l'étain, l'antimoine, l'arsenic et le fer d'avec un grand nombre d'autres métaux lorsque ces corps sont contenus dans la liqueur au maximun d'oxydation, ce qui est presque toujours le cas, dans l'analyse des minerais et des alliages.

J'ai étudié attentivement les méthodes d'analyse qualitative et quantitative qui se basent sur les propriétés que nous venons de rappeler. Comme simplicité et facilité de manipulation elles dépassent certainement toutes celles qui ont été établies pour le même but, et, comme précision, elles ne le cèdent à peine qu'aux plus exactes.

Supposons que l'on ait un alliage contenant :

Etain, antimoine,

ou l'un de ces métaux, avec :

Cuivre, plomb, zinc et fer.

On en dissout un échantillon réduit en grains ou en poudre, dans de l'eau régale. Pour n'avoir point d'acide chlorhydrique en excès, l'on observera de n'ajouter, pour 0 gr. 1 d'alliage que 1 centimètre cube d'eau régale préparée avec : 3 volumes d'acide chlorhydrique de poids spécifique et 1.12 et 1 volume d'acide nitrique 1.2, ou bien 0 cc. 6 d'eau régale préparée avec : 2 volumes d'acide chlorhydrique de 1.18 et 1 volume d'acide nitrique de 1.3. Ces quantités sont suffisantes dans tous les cas. On prépare ce mélange dans une petite éprouvette graduée à bec, au moment de s'en servir.

On ajoute à la dissolutiou régale, sans s'inquiéter du dépôt du chlorure de plomb qui a pu se former, de la solution d'acide oxalique en petit excès. On remarquera qu'une solution saturée à froid contient environ 1 gramme d'acide oxalique par 10 centimètres cubes et qu'en ajoutant à la dissolution métallique un poids d'acide égal au double du poids de l'alliage dissout, on est sûr d'avoir assez d'acide pour transformer tous les métaux en oxalates et laisser en présence un excès d'acide oxalique.

Si l'on a pesé 0 gr. 5 d'alliage, on ajoutera par conséquent, à la dissolution régale 10 centimètres cubes de liqueur saturée d'acide oxalique. On fera bouillir pendant un instant puis on laissera se déposer complètement les oxalates insolubles formés. La séparation de ces sels est favorisée par l'addition d'un peu de chlorhydrate ou de nitrate d'ammonium.

Si l'on se propose de séparer par électrolyse l'étain d'avec l'antimoine, il ne faut pas ajouter de sel ammoniacal.

Une liqueur contenant des perchlorures d'étain et d'antimoine peut être évaporée au bain-marie, en présence d'acide oxalique, sans perte appréciable par volatilisation. Après dessiccation le résidu se dissout entièrement dans l'eau pure ou dans l'eau alcoolisée, 1 volume d'alcool à 90° pour 1 volume d'eau.

Lorsque les oxalates insolubles se sont déposés et que la liqueur surnageante est

claire ou à peu près, on la jette sur un filtre simple, si l'on a de bon papier à sa disposition, double dans le cas contraire.

On observera pour le filtrage la précaution de décanter d'abord et de faire passer sur le filtre le liquide clair; puis, lorsqu'on arrive au précipité, on ajoute de la liqueur oxalique étendue contenant très peu de chlorure d'ammonium; on agite et on laisse reposer; on décante et l'on recommence une seconde et une troisième fois ce lavage; finalement, on humecte le précipité compact avec un peu d'alcool, et, sans le jeter sur le filtre, on le fait sécher, dans le vase à précipité, à une double chaleur. Il offre alors l'aspect d'une poudre fine qui se sépare facilement du vase.

Pour des analyses quantitatives, on humecte également le filtre avec de l'alcool et on le dessèche. Dans ce dernier cas, on sépare aussi bien que possible le précipité adhérent et on le réunit à la masse principale dans un creuset de porcelaine pas trop petit. Après avoir brûlé le filtre, à l'aide d'un peu d'acide nitrique ou de nitrate d'ammoniaque, on calcine les oxalates d'abord très doucement, puis, après avoir ajouté avec les cendres du filtre, quelques gouttes d'acide nitrique, plus vivement, jusqu'à ce que les petites quantités de métal qui ont pu se réduire aient été réoxydées.

Les oxydes peuvent être repris par l'acide nitrique et la dissolution soumise à l'électrolyse: le cuivre se dépose à l'état métallique, au pôle négatif, le plomb, à l'état de bioxyde, au pôle positif. Le zinc reste en dissolution et peut aussi être déterminé électrolytiquement à l'état d'amalgame. On peut aussi traiter la liqueur nitrique suivant les procédés connus.

Pour séparer l'étain, l'antimoine et le fer restés en dissolution, on se sert avantageusement des méthodes de Clarke ou de Bunsen.

Je m'occupe actuellement d'expérimenter deux méthodes de séparation de l'antimoine d'avec l'étain, par voie électrolytique, qui ne sont pas basées, comme celle de Classen, sur la formation d'un dépôt d'antimoine, mais bien sur la séparation de l'étain.

La première est basée sur le fait qu'une solution des deux métaux, en présence de beaucoup d'acide oxalique, soumise à l'action du courant, ne laisse déposer que de l'étain; s'il se dépose, en même temps, vers la fin de l'expérience, de petites quantités d'antimoine, cela tient simplement à ce qu'une partie de l'acide oxalique dissout a été décomposé par le courant; il suffit, pour empêcher ce dépôt, de maintenir continuellement le même excès d'acide, ce que l'on obtient en laissant couler goutte à goutte, dans l'électrolyte, une solution d'acide oxalique contenue dans un entonnoir à robinet.

L'autre méthode repose sur ce qu'une dissolution des chlorures ou oxalates antimonique et stannique, étant soumise à l'électrolyse dans une capsule de platine formant pôle négatif, contenant un peu de mercure, tandis que le pôle positif est formé par un fil de platine de moyenne force, de l'amalgame d'étain se dépose sur les parois en contact avec la liqueur; l'antimoine ne formant point d'amalgame reste en dissolution. La liqueur ainsi traitée ne doit, bien entendu, contenir ni sels de sodium ou de potassium, ni surtout de sel d'ammonium.

Sur le dosage des substances organiques dans les eaux.

Par le Dr Alex. Koebrich.

(*Chemiker Zeitung*, 1887, p. 4).

On a coutume, dans l'analyse des eaux destinées à l'alimentation, de doser les substances organiques qu'elles contiennent. Comme cette substance organique n'est et ne peut être nettement définie, que c'est une unité collective formée d'éléments disparates, les méthodes pour la déterminer sont aussi très diverses et les résultats qu'elles fournissent méritent peu de créance.

L'auteur s'est beaucoup occupé d'analyses d'eaux de fontaine et a appliqué diverses méthodes au dosage de la matière organique. Il a reconnu ainsi que les résultats qu'elles

donnent n'ont même pas la valeur comparative qu'on pourrait leur attribuer; pour que ces résultats soient à peu près comparables, il faut au moins que l'on ait la certitude d'avoir totalement détruit la matière organique; c'est ce qui n'est pas le plus souvent.

Il serait donc bien à désirer qu'une méthode et une marche uniformes soient adoptées. Celles que l'on va lire remplissent toutes les conditions désirées de commodité et de simplicité et donnent des résultats parfaitement comparables lorsqu'elles sont rigoureusement appliquées.

Le principe est toujours la décomposition de la substance organique par le permanganate de potasse, en présence d'acide sulfurique à chaud.

On dissout le permanganate à raison de 0 gr. 5 dans 1 litre d'eau distillée et l'on ajoute à la liqueur 150 grammes d'acide sulfurique concentré et pur (poids sp. = 1.80). On chauffe ce mélange pendant 3 heures à 90° centigrades, sans remplacer l'eau qui s'évapore. La liqueur ainsi préparée sert directement au dosage.

Pour une analyse, on traite 100 centimètres cubes d'eau de fontaine par 50 centimètres cubes de liqueur de caméléon et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Le tout est porté dans un ballon spacieux, à une température de 90° environ, au bain-marie (il est inutile de porter à l'ébullition) pendant 3 heures. L'ouverture du vase est recouverte d'une plaque de verre percée d'un petit trou, de manière à permettre l'écoulement des vapeurs sans que les poussières atmosphériques puissent arriver dans la liqueur. Il va sans dire que l'eau évaporée ne doit, en aucun cas, être remplacée, même par de l'eau distillée qui, ainsi qu'on le sait, contient toujours de la substance organique.

En ce qui concerne d'abord la durée du chauffage, l'auteur s'est assuré que trois heures suffisent, dans tous les cas, pour détruire la matière organique même lorsqu'elle se trouve en quantité exceptionnellement forte; mais il faut avoir soin de ne pas laisser tomber la température. C'est dans cette période de l'analyse que pêchent les indications de la plupart des auteurs. Beaucoup se contentent de porter la liqueur à l'ébullition pendant 10 minutes, ce qui est tout à fait insuffisant, car ce n'est guère qu'au bout d'une heure environ que la destruction de la matière organique, très lente au début, devient très active.

La deuxième condition à observer pour réussir à coup sûr, c'est d'ajouter la quantité assez élevée d'acide sulfurique que nous indiquons. Souvent on prescrit d'ajouter une petite quantité d'acide sulfurique dilué, comme l'on fait par exemple pour le titrage de l'acide oxalique par le caméléon. Sans parler de la substance organique qui se trouve dans l'acide sulfurique dilué et qui s'ajoute à celle que l'on veut doser, la quantité d'acide ainsi fournie est tout à fait insuffisante pour le but à atteindre. L'acide sulfurique doit être ajouté concentré et pur, parce que c'est sous cette forme seulement qu'il se trouve sûrement exempt de substances réductrices; puis il en faut plus qu'on ne le prescrit habituellement pour éviter la séparation des produits d'oxydation intermédiaires en combinaison avec des sulfates basiques qui troubleraient le résultat; enfin la dose plus forte d'acide sulfurique favorise beaucoup la destruction de la substance organique.

L'addition de 50 centimètres cubes de liqueur permanganique à 100 centimètres cubes d'eau de fontaine suffit dans tous les cas. On sait que les résultats ne sont pas les mêmes lorsque, le permanganate primitivement ajouté étant insuffisant, on vient à en remettre une nouvelle quantité, ceci justifie déjà l'excès de réactif assez notable que nous employons.

Pour fixer le titre de la liqueur de permanganate, on se sert d'une dissolution de 0 gr. 5 d'acide oxalique dans 1 litre d'eau distillée; et, afin d'écarter toute chance d'erreur, on vérifie le titre au moment de chaque analyse, quoique le caméléon, préparé comme nous l'avons dit, se conserve assez longtemps. On opère dans les conditions connues, en présence d'un peu d'acide sulfurique dilué en chauffant au préalable à 50°-60° centigrades. La réduction est intantanée et l'on n'a pas à craindre de décomposer en même temps la substance organique de l'eau distillée: cette décomposition n'a

pas lieu immédiatement dans les conditions de température et de dilution où l'on est placé.

Lorsque le titre du caméléon est connu, on détermine l'excès du permanganate non réduit par la substance organique de l'eau expérimentée, et l'on déduit de là la quantité de liqueur oxalique qui correspond au permanganate réduit. Cette quantité multipliée par 0.0005 donne le poids d'acide oxalique équivalant à la substance organique. C'est ce poids que l'auteur propose d'indiquer dans l'analyse; on écrira :

Substance organique = tant (valeur en acide oxalique).

De cette façon il ne reste point d'incertitude dans l'interprétation des résultats et les valeurs indiquées sont comparables.

Si l'on veut exprimer la substance organique en permanganate, il suffit de multiplier le chiffre précédent par 63/63 et, si l'on admet l'hypothèse de Wood, d'après laquelle le poids du permanganate réduit est égal au cinquième de la matière organique, on exprimera cette dernière en multipliant le poids du permanganate par 5. On sait d'ailleurs combien cette dernière hypothèse repose sur des bases incertaines.

Dans le cas où il y a des chlorures en présence, on sépare le chlore par le nitrate d'argent et l'on titre la substance organique dans la liqueur filtrée. Si l'on désire doser le chlore on profite de cette occasion et l'on détermine sur le même échantillon d'eau, le chlore et la substance organique.

Si l'eau contient des nitrites, on traite 100 centimètres cubes de la liqueur séparée du chlorure d'argent, par 3 grammes d'acide sulfurique concentré (1 cc. 5) et l'on ajoute la solution titrée de permanganate contenue dans une burette graduée, goutte à goutte jusqu'à coloration rose persistante pendant cinq minutes. La réduction est instantanée *à froid*. On note la quantité de permanganate employée, puis on ajoute 15 grammes d'acide nitreux ; on titrera la liqueur de caméléon avec une dissolution de sodium (1 gramme dans 1 litre d'eau distillée). Ce moyen, sans être absolument exact, est suffisant dans la pratique.

L'auteur s'étant proposé d'étudier une méthode qu'il pût recommander à tous les analystes n'a pas négligé d'examiner les autres réactions qui pouvaient conduire à une détermination des substances organiques des eaux. Il a fait des essais avec le caméléon en liqueur alcaline, avec le ferricyanure et l'alcali, avec l'acide chromique. Aucune de ces réactions n'offre la netteté de l'oxydation classique par le permanganate en solution acide, depuis longtemps employée, mais trop souvent appliquée dans des conditions irrationnelles et sans respect des précautions indispensables (1).

Procédé pour découvrir des traces d'aldéhyde dans les alcools et esprits.

Par M. Windisch.

Chemiker Zeitung, 1887, p. 24, d'après *Ztschr. f. Spirit., Ind.*, t. 9, p. 519.

En faisant réagir une dissolution aqueuse ou alcoolique d'aldéhyde sur une liqueur récemment préparée de chlorhydrate de ni-phénylène-diamine, on observe après quelques minutes la formation d'une zone de contact jaune encore nette avec une dilution de 1/200.000° d'aldéhyde.

Lorsque l'on emploie les réactifs concentrés, il se dépose par l'évaporation spontanée des agglomérats brun rouge amorphes de consistance goudronneuse. Dans certaines

(1) Nous avons eu nous-même l'occasion de constater combien le dosage des matières organiques dans les eaux est incertain, lorsque l'on ne favorise pas l'action du permanganate par un chauffage soutenu et surtout par l'addition de beaucoup d'acide sulfurique. Nous ne pouvons que confirmer les indications de M. Koebrich. *Note du traducteur.*

conditions de dilution, on obtient au contraire un feutré de petits cristaux extrêmement fins.

Le produit de la réaction, soluble dans l'eau et dans l'alcool, est insoluble dans l'éther ou la ligroïne. Il contient de l'acide chlorhydrique et paraît être le sel d'une base colorable incolore. Celle-ci est déplacée de ses solutions par les bases minérales ou l'alcali volatil en flocons grisâtres. Les solutions alcooliques ou aqueuses de ses sels sont rouge de sang par transmission ou une belle fluorescence verte à la lumière réfléchie.

Pour découvrir l'aldéhyde dans les alcools ou les spiritueux, on les réduit par distillation, de façon à concentrer l'aldéhyde dans un cinquième environ du volume primitif. Le produit est passé dans une capsule de porcelaine dont le fond blanc rend plus perceptibles les réactions colorées et l'on coule doucement au-dessous de la liqueur alcoolique, à l'aide d'un entonnoir dont la douille repose sur le fond de la capsule, une dissolution de chlorhydrate de ni-phenylène-diamine. La coloration jaune disparaît au contact des alcalis et reparaît lorsque l'on acidule la liqueur.

Nouvelles méthodes pour reconnaître la coloration artificielle des vins.

(Communication à la Société bavaroise de chimie pratique.)

Par Joseph Herz.

Il est à remarquer que les chimistes qui s'occupent aujourd'hui de la recherche des matières colorantes étrangères dans les vins portent leur attention exclusive sur les dérivés du goudron de houille; bien plus, ils s'attachent avec prédilection à découvrir la fuchsine ou ses proches dérivés, bien que leur emploi pour la coloration artificielle des vins se restreigne de jour en jour. Précisément parce qu'on recherche toujours la fuschine dans les vins douteux, les fraudeurs s'abstiennent le plus possible d'en faire usage et se rejettent sur d'autres matières colorantes que le chimiste ne cherche pas ou qu'il ne sait pas reconnaître. C'est donc un devoir pressant d'apprendre à caractériser tous les nouveaux produits que l'industrie engendre journellement pour les besoins de la teinture et qui se transforment entre les mains des marchands de vins en instruments de fraude. L'auteur considère que le vin rouge offre naturellement une coloration si intense et si brillante qu'un vin artificiellement coloré doit avoir subi, outre l'addition de couleur, quelqu'autre trafic malsain et blâmable.

Ce ne sont pas les méthodes pour l'analyse des vins artificiellement colorés qui font défaut; il y en a, au contraire, un choix très étendu; malheureusement, beaucoup d'entre elles ne résistent pas à un contrôle sérieux.

Voici quelle est la marche suivie dans le laboratoire royal de recherches à Würzburg pour l'essai préalable des vins rouges artificiellement colorés.

Dans une capsule de porcelaine, on traite 30 à 50 centimètres cubes de vin par 20 à 30 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de magnésie, puis par 10 à 20 centimètres cubes de soude caustique, en agitant continuellement avec une baguette de verre. On jette sur filtre pour recueillir environ 5 centimètres cubes de liqueur qui ne contient plus que des acides colorants sulfoconjugués, toutes les autres matières colorantes, naturelles ou artificielles, étant retenues par le précipité de magnésie hydratée.

Dans le cas où la liqueur filtrée ne serait pas incolore ou tout au plus jaune pâle, il est nécessaire de rajouter encore du sulfate de magnésie et éventuellement de la soude caustique. On opère avec des réactifs concentrés, de manière à ne pas obtenir de liqueurs trop diluées; s'il s'agit de découvrir de très petites quantités de colorants artificiels, on évapore au préalable 100 centimètres cubes ou plus de vin pour les réduire, au bain-marie, à 30 centimètres cubes environ de liquide.

La liqueur filtrée, claire comme de l'eau ou légèrement teintée de jaune est acidulée, dans un tube à essai, par l'acide sulfurique dilué (1 SO^4H^2 : 1 H^2O); s'il y a des colorants sulfoniques, la liqueur reprend sa coloration rouge. Des matières colorantes de ce groupe, c'est la fuchsine acide (fuchsine S, sulfofuchsine) qui est la plus répandue. Comme on voit elle se sépare avec la plus grande facilité et très complètement du pigment naturel des vins rouges; le liquide acidulé devient rouge violacé, et par comparaison avec une solution de fuchsine acide, de titre connu, on peut estimer avec assez d'exactitude la quantité de couleur ajoutée au vin; 30 centimètres cubes d'un vin rouge auquel on a ajouté 1 milligramme de fuchsine acide par litre, suffisent pour reconnaître nettement le colorant sans qu'il soit nécessaire d'évaporer le vin au préalable.

Si la liqueur filtrée est bleue, c'est-à-dire s'il y a de l'orseille en présence, en même temps que de la sulfofuchsine, l'addition d'acide fait virer la liqueur au rouge tournesol; la nuance de la fuchsine acide se trouve ainsi masquée; dans ce cas, on reconnaîtra la fuchsine acide par le procédé de Blerez : agiter le vin avec du bioxyde de plomb qui détruit la matière colorante de l'orseille en même temps que le pigment naturel du vin; la liqueur filtrée est colorée en violet lorsqu'il y a de la fuchsine acide. Cette méthode est rapide et commode dans tous les cas pour caractériser les sulfacides de la fuchsine. Les procédés imaginés par Cazeneuve, pour le même objet, ne conduisent pas à de bons résultats.

Pour essayer le vin au point de vue des autres matières colorantes, il est inutile d'attendre que le liquide qu'imprègne l'hydrate de magnésie ait passé à travers le filtre. On passe le précipité dans un grand gobelet de Bohême et on l'agite avec 400 centimètres cubes d'eau bouillante. On décante et on rejette la grande masse du liquide, puis on jette le dépôt sur un filtre avec aspiration d'air. Le contenu du filtre, encore humide, est remis dans la capsule de porcelaine, additionné d'un peu de sable et desséché au bain-marie, en le bien remuant. L'extrait sec est repris par l'éther; par évaporation ce dissolvant abandonne la rosaniline ordinaire qui se reconnaît aisément à la manière dont sa solution aqueuse teint un brin de laine.

L'éther dissout également un colorant connu dans le commerce sous le nom de « *Cassissine* ». Ce pigment teint la laine en rouge brun; le produit de l'évaporation de l'éther est d'ailleurs jaune brun.

Avec des vins rouges purs ou colorés avec des baies de myrtille, la liqueur alcaline ou l'eau de lavage chaude est jaune brun clair; avec des vins colorés à l'orseille, elle est violet foncé; en présence de ponceaux elle est rouge oignon (ponceau); avec la cassissine elle est rouge plus ou moins orangé foncé; avec la « *Vinicoline bordelaise* » jaune orangé ou jaune brunâtre. En agitant cette eau avec de l'alcool amylique, séparant et évaporant ce solvant, on obtient avec le ponceau un résidu rouge oignon, avec la vinicoline un résidu brun foncé, tous deux résistant bien aux réactifs; le résidu de la cassissine est vert auréolé de violet, virant au jaune brun vif sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré.

Le précipité d'hydrate de magnésie offre, avec les vins naturels ou colorés au moyen de pigments végétaux, une couleur grise ou gris brun foncé; en présence d'orseille, il est coloré en violet; s'il n'y a que de la fuchsine ou de la fuchsine acide, il est blanc; avec la cassissine, d'un beau jaune brun, avec la vinicoline rouge cramoisi.

Après l'extraction à l'éther, le résidu est traité par l'acide sulfurique étendu, en quantité insuffisante pour le dissoudre entièrement, de manière à obtenir une liqueur sans excès d'acide; comme le résidu, durant la dessiccation, a absorbé de l'acide carbonique, il foisonne vivement au contact de l'acide. La liqueur filtrée est agitée avec de l'alcool amylique; le résidu est coloré en brun lorsqu'il y a du vin rouge naturel ou des colorants végétaux, et cette coloration masque les réactions des couleurs artificielles. On ne peut employer cet extrait qu'à distinguer les pigments végétaux; mais, dans ce cas aussi, on obtiendra des réactions plus nettes en agitant directement le vin à essayer avec l'alcool amylique.

Les résidus d'évaporation de l'alcool amylique offrent les caractères suivants :

NATURE DU COLORANT.	COULEUR du RÉSIDU.	TRAITÉ PAR ACIDE sulfurique concentré.	ACIDE chlorhydrique concentré.	SOUDE caustique.
Orseille	Violet rouge.	Bleu.	Rouge.	Bleu.
Bordeaux B	Carmin.	Carmin.	Carmin.	Carmin.
Ponceau R. R. R.	Rouge foncé.	Cramoisi.	Cramoisi.	Brun.
Cassissine	Violet pourpre.	Jaune.	Jaune brun.	Rouge.
Vinicoline bordelaise	Rouge cerise.	Brun.	Rouge.	Brun.

La couleur bordeaux employée à l'état de poudre sèche se dissout, comme l'on sait, en violet dans l'acide sulfurique concentré ; le résidu desséché de sa solution aqueuse se dissout en cramoisi dans l'acide sulfurique en violet brun passant plus tard au violet, dans l'acide chlorhydrique concentré, en rouge brun dans la soude caustique.

Le ponceau sec, ou le résidu sec de sa solution aqueuse, devient rouge cinabre au contact de l'acide sulfurique ou de la soude caustique et rouge minium avec l'acide chlorhydrique.

Le vin agité avec l'alcool amylique devient rouge cerise en présence de fuchsine, violet rouge avec la fuchsine acide, rouge cerise foncé avec le bordeaux, jaune rouge avec le ponceau.

Les vins colorés à la fuchsine se distinguent déjà par la nuance violacée de leur écume.

Il existe de nombreuses indications pour différencier la couleur rouge naturelle des vins d'avec la couleur des baies des myrtilles. Malheureusement, elles ne sont pas très concordantes, et, tandis que beaucoup d'auteurs donnent des réactions qui doivent nettement distinguer ces deux pigments, d'autres, notamment Andrée, concluent à leur identité et, par suite, à l'impossibilité de les distinguer. Medicus qui a trouvé du manganèse dans le suc des myrtilles pense que l'on pourrait caractériser la coloration au moyen de ces baies, par le dosage du manganèse dans la cendre du vin. Mais cette méthode ne saurait donner de résultats bien sérieux puisque les vins eux-mêmes contiennent du manganèse en proportions très variables. Il en est de même du dosage de l'acide citrique que Gautier et Andrée recommandent beaucoup.

L'auteur a lui-même essayé pendant longtemps, sans succès, de différencier ces deux pigments entre eux et d'avec d'autres couleurs végétales analogues. Après nombre d'essais infructueux il a trouvé, dans l'émétique, un réactif extrêmement précieux pour distinguer les diverses couleurs végétales, non seulement dans les vins blancs colorés de toute pièce, mais encore dans les vins rouges dont la couleur a été simplement remontée par du jus de myrtilles, des roses trémières, etc.

La réaction est simple : dans un tube à essais, on introduit 10 à 15 centimètres cubes de vin à essayer, on l'agite avec 5 centimètres cubes d'une solution aqueuse concentrée d'émétique et l'on examine la coloration que prend l'échantillon, à la lumière réfléchie et à la lumière transmise.

S'il ne se produit immédiatement aucune modification de nuance, on attend pendant quelques heures; il se produit alors un dépôt de flocons colorés.

Des vins rouges naturels de différentes origines, prennent tous, dans ces conditions, une couleur rouge cerise, tandis que les vins colorés avec les pigments végétaux rouges, habituellement usités à cet effet, virent presque tous au violet plus ou moins marqué.

Les essais ont été faits avec des vins blancs que l'on a ramenés artificiellement à la coloration des vins rouges.

On les a répétés ensuite avec des vins rouges naturels, coupés avec 10 ou 20 pour 100 des précédents.

On observe dans les conditions indiquées, avec le vin coloré par :

	Coloration.
Les fleurs de coquelicot (papav. rhocas)........................	Rouge cerise foncée.
Les cerises..	Violette.
La couleur des baies de sureau (commerciale)................	Violette rouge.
Les baies de myrtilles...	Bleue violette.
Ligusterbeeren (?)..	Violette pure.
Avec le vin rouge naturel..	Rouge cerise.

Dans un coupage avec 90 pour 100 de vin naturel, ces conditions sont naturellement un peu masquées; néanmoins, elles sont encore perceptibles surtout lorsque l'on opère comparativement avec un vin naturel pur de couleur et d'intensité à peu près égales.

L'auteur n'a pu se procurer des baies de sureau pour en extraire lui-même la matière colorante; mais si le produit commercial dont il a fait usage est pur, les vins colorés au sureau doivent pouvoir se distinguer des vins colorés à la myrtille à l'aide du bicarbonate de sodium : les premiers deviennent, dans ce cas, violet gris, les seconds brun vert, tandis que le vin naturel devient brun rouge.

L'auteur se propose d'étendre ses observations avec le nouveau réactif, qu'il croit avoir appliqué pour la première fois à l'étude des colorants des vins, à toutes les autres couleurs d'origine végétale que les fabricants de vins ont coutume d'employer : campêche, mauve, etc.

L'émétique semble former avec les couleurs une sorte de laque antimonique dont l'étude pourra peut-être fournir des indications intéressantes sur la nature de ces pigments végétaux.

Lorsque l'on n'a à sa disposition qu'une petite quantité de vin, on peut produire la réaction colorée par l'émétique sur le produit de dissolution de la laque de magnésie par l'acide sulfurique. Mais si la liqueur est trop acide ou trop alcaline, le sel d'antimoine précipite sans entraîner de matière colorante.

M. J. Herz estime que la réaction à l'émétique devrait être appliquée à tous les vins rouges à essayer. Quand bien même, en effet, cette réaction ne permet pas, dans tous les cas, de reconnaître le pigment végétal employé, elle donne des indications que l'on pourra confirmer et compléter à l'aide d'autres réactifs. Tant que l'on n'aura pas trouvé un vin rouge naturel (peut-être préparé avec quelque variété de raisin teinturier), qui se troublerait en violet par l'émétique, nous serons en droit de conclure que le vin qui se comporte ainsi n'est pas un vin rouge naturel.

L'auteur sait d'ailleurs que la réaction qu'il propose a besoin d'être encore étudiée, et que la méthode qui vient d'être exposée est susceptible de bien des perfectionnements comme d'une sérieuse simplification. S'il s'est décidé à la publier, toute ébauchée qu'elle soit seulement, c'est parce que la fraude devenant de jour en jour plus habile et plus raffinée, il importe de ne pas laisser ignorer les armes nouvelles qui peuvent aider à la découvrir et à la combattre.

Analyses de vieux vins.

Par le Dr J. Moritz.

(*Chemiker Zeitung*, t. 10, p. 1370.)

Il a été publié récemment plusieurs analyses de vins très vieux. Nous en résumons les résultats dans le tableau n° 1 ci-dessous. Le tableau n° 2 résume les analyses faites par l'auteur lui-même.

TABLEAU I.

100 CENTIMÈTRES CUBES DE VIN contenaient en grammes :	N° 1. — VIN DE 1653 Rüdesheimer Rose.	N° 2. — VIN DE 1726 Hochheimer Apostel.	N° 3. — VIN DE 1783 Oestricher.	N° 4. — VIN DE 1728 Hofleisten.	N° 5. — VIN DE 1728 Rüdesheimer Berg Orléans.	N° 6. — VIN DE 1811 Rüdesheimer Berg Orléans.
Alcool	8.05	8.66	2.83	9.56	8.79	7.90
Glycérine	1.00	1.02	0.92	0.91	1.14	0.90
Extrait	4.01	4.32	3.26	2.64	3.51	2.93
Cendres	0.31	0.31	0.31	0.27	0.29	0.26
Acide phosphorique	0.08	0.07	0.06	0.04	»	»
Acidité totale calculée en $C^4H^6O^6$	1.39	1.56	0.94	0.74	0.68	0.68
Acides fixes	»	»	»	0.59	»	»
Acides volatils	»	»	»	0.15	»	»
Crème de tartre	»	»	0.10	0.14	0.12	0.17
Polarisation	»	»	»	± 0	± 0	± 0
Acide sulfurique	»	»	»	0.05	»	»
Poids spécifique à 15° centigrades	»	»	»	»	0.9976	0.9973

Les analyses des vins 1 et 2 sont de E. Winkelmann; celles des vins 3 et 4 de E. Borgmann et celles des échantillons 5 et 6 de W. Thomas. Les suivantes sont de l'auteur; elles se rapportent, comme les premières, à des vins de crus du Rhin. Les échantillons ont été prélevés pour les vins de 1748 et 1783 dans les foudres mêmes où ils sont conservés; les creux en ont été annuellement remplis avec le vin de 1804 également en foudre. Le vin de 1862 est au contraire en bouteilles depuis 18 à 20 années.

TABLEAU II.

100 CENTIMÈTRES CUBES DE VIN contiennent en grammes :	N° 7. — VIN DE 1748 Geisenheimer Rothenberg.	N° 8. — VIN DE 1783 ibid.	N° 9. — VIN DE 1804 Geisenheimer.	N° 10. — VIN DE 1857 ibid.	N° 11. — VIN DE 1862 Geisenheimer Altbaum.
Alcool	7.5	7.8	6.7	9.14	10.40
Glycérine	1.43	1.53	1.73	1.41	1.12
Extrait	4.59	4.22	3.86	2.30	2.90
Cendres	0.30	0.28	0.29	0.17	0.20
Acide phosphorique	0.083	0.077	0.062	0.042	0.059
Acidité totale calculée en acide tartrique	1.50	1.47	1.29	0.63	0.66
Acides fixes	0.70	0.83	0.78	0.32	0.33
Acides volatils	0.64	0.52	0.41	0.25	0.26
Acide tartrique libre	0.30	0.27	0.62	0.28	0.16
Crème de tartre	0.26	0.21	0.28	0.22	0.17
Polarisation	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0

Il résulte de la comparaison de ces analyses que les vins très vieux, notamment lorsqu'ils sont conservés en foudres, se font remarquer par leur richesse en glycérine, extrait et acide, tandis que leur teneur en alcool est relativement faible.

On admet généralement que le rapport entre l'alcool et la glycérine oscille, dans les vins naturels, entre 100 : 7 et 100 : 14. Le calcul fixe ce rapport pour les 11 échantillons analysés à :

Alcool pour 100.

	ANALYSE										
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.	N° 7.	N° 8.	N° 9.	N° 10.	N° 11.
Glycérine......	12.4	11.8	32.5	9.5	13.0	11.4	19.0	19.7	25.7	15.4	10.7

D'où il suit que le rapport maximum 100 : 14 peut être fréquemment dépassé pour des vins très vieux et dont la pureté ne peut faire cependant aucun doute.

L'explication de Borgmann de la teneur élevée des vieux vins en glycérine est très satisfaisante et l'auteur s'y rallie ; l'évaporation des parties volatiles et l'addition régulière de nouvelles quantités de vin, apportant dans le foudre de nouveaux éléments fixes, causent tout naturellement l'augmentation de ces derniers, glycérine, tartre, etc.

Différences entre le beurre naturel et ses substituts industriels.

Par E. SCHEFFER.

Zeitschr. f. d. Chem. Indust., 1887, p. 92, d'après *Pharm. Rundsch.*

L'auteur a observé que les différents corps gras usuels présentent des différences de solubilité très grandes à l'égard d'un mélange formé de 4 volumes d'alcool amylique et 6 volumes d'éther de poids spécifique 0.725.

Il faut les quantités suivantes de ce mélange pour 1 gramme de :

Beurre pur..................................	3cc	à 26-27° centigrades.
Graisse de bœuf..............................	50	
Saindoux....................................	16	
Stéarine....................................	550	

On voit que la solubilité de la stéarine est notablement augmentée par la présence d'autres graisses. Mais lorsque l'on chauffe doucement la graisse composée avant de la traiter par le mélange éthéré-alcoolique, il semble se produire une sorte de liquéfaction, et la solubilité de l'ensemble est diminuée.

Il faut dans ces conditions pour 1 gramme de :

Beurre pur..................................	3cc	à 27°7 centigrades.
Buttirine (beurre artificiel) n° 1..............	11 2	
Oléomargarine................................	11	
Buttirine n° 2................................	8	

La méthode est donc qualitativement assez sûre. Elle peut même, d'après l'auteur, servir à déterminer approximativement la quantité de graisse ajoutée à un beurre naturel.

M. Scheffer a préparé des mélanges en proportions variées de beurre et de graisse de porc (saindoux) et a éprouvé leur solubilité à l'égard du mélange éther-alcoolamylique. Il a trouvé que :

1 gramme de beurre pur se dissout dans 3 centimètres cubes de mélange.

1 gramme de beurre	à 5 pour 100	de graisse de porc	se dissout dans	3cc5	de mélange.
1	—	à 10 pour 100	—	—	3cc9	—
1	—	à 20 pour 100	—	—	4cc8	—
1	—	à 30 pour 100	—	—	5cc7	—
1	—	à 40 pour 100	de saindoux	se dissout dans	6cc5	—
1	—	à 50 pour 100	—	—	7cc8	—
1	—	à 60 pour 100	—	—	9cc6	—
1	—	à 70 pour 100	—	—	11cc4	—
1	—	à 80 pour 100	—	—	13cc0	—
1	—	à 90 pour 100	—	—	14cc4	—

On voit que la solubilité diminue régulièrement avec l'augmentation de la proportion de graisse mélangée au beurre naturel. Dans le plus grand nombre des cas, la méthode suffira pour caractériser nettement l'addition d'une graisse étrangère au beurre; cela est suffisant car, dès l'instant que la frande est démontrée, peu importe qu'elle consiste dans une proportion de 5 pour 100 de plus ou de moins de graisse ajoutée au beurre naturel.

C. Virchow publie sur le même sujet une étude critique du procédé proposé par Meissl pour distinguer le beurre naturel de ses substituts industriels (oléo-margarine, buttirine, beurre factice, dansk, etc.)

D'après Meissl la proportion des acides volatils étant plus considérable dans le beurre naturel que dans les graisses qu'on lui substitue, il suffit de saponifier le produit essayé, d'entraîner par distillation les acides volatils résultant de cette opération et de les titrer.

5 grammes de beurre pur, préalablement fondu, fournissent une proportion d'acides volatils équivalente à 26 et jusqu'à 27 centimètres cubes de soude au 1/10 normale. D'après Virchow cette proportion est trop élevée, surtout lorsque l'on a affaire à des beurres vieux. Le beurre naturel, en vieillissant, peut perdre une proportion d'acides volatils assez considérable pour n'offrir plus, à l'essai de Meissl que les caractères d'un beurre artificiel. Dans ce cas, il faut tenir compte de l'état de rancidité du produit.

Les produits artificiels n'acquièrent en aucun cas une rancidité aussi marquée que les beurres artificiels ; en sorte que si l'on trouve dans un beurre vieux une proportion d'acides volatils sensiblement inférieure à la teneur moyenne indiquée par Meissl, il est nécessaire, avant de conclure à la fraude, de se rendre compte par un examen comparatif des caractères de la rancidité qu'offre le produit.

Voici les signes présentés par les beurres artificiels rancis :

1° Consistance d'une graisse (suif ou saindoux), dans les conditions où le beurre naturel est ou demeure liquide, avant ou après la fusion.

2° Odeur et goût faibles. Manque de l'odeur caractéristique du beurre naturel rance.

3° La graisse fondue reste indéfiniment ou du moins très longtemps trouble.

4° Saponification incomplète dans les conditions (quantité de réactif, durée et température) où le beurre naturel est entièrement décomposé. Elle se reconnaît à la fluidité et au trouble laiteux du savon, tandis que le savon obtenu dans les mêmes conditions, avec le beurre naturel est entièrement transparent et ferme.

5° Le beurre artificiel donne avec l'éther une solution qui se conserve limpide dans des circonstances où une même solution de beurre naturel dépose des agglomérats cristallins de stéarine et de palmitine.

Nouvelle détermination du tannin.

Par Hermann Dieudonné.

(*Chemiker Zeitung*, t. 10, p. 1067.)

Le grand nombre de méthodes connues et recommandées pour la détermination des tannins prouve combien les uns et les autres sont loin du but à atteindre : doser l'élément actif des substances tannantes commerciales par un moyen à la fois simple et sûr.

L'auteur recommande un système extrêmement simple et qui doit donner des résultats exacts lorsqu'on l'applique avec assez de soins. C'est la détermination aréométrique de la densité de la dissolution du tannin avant et après un traitement avec la poudre de peau. Il ne s'agit pas, bien entendu, de prendre le poids spécifique à l'aréomètre commercial, ni même à l'aréomètre décimal que l'on trouve dans quelques fabriques d'extraits. L'auteur s'est fait confectionner un aréomètre spécial, de très petites dimen-

sions, à tige extrêmement fine, ne présentant qu'un seul degré Baumé, divisé en cent parties.

Cet instrument marque 0 dans l'eau distillée à 22° centigrades.

Il va sans dire que l'on ne peut travailler à l'aide de cet instrument qu'avec de l'eau distillée; les eaux de sources ou du puits ayant des poids spécifiques très divers donneraient des indications inexactes, indépendamment de l'action des terres alcalines qu'elles contiennent sur les acides tanniques. Comme terme de comparaison, l'auteur prend le tannin de la noix de galle, seul produit tannique que nous sachions apparemment préparer à l'état de pureté.

Le tableau suivant indique la correspondance de l'aréomètre centésimal Baumé avec les doses de tannin de 0 gr. 1 à 10 grammes, dissoutes dans un demi-litre d'eau à 22° centigrade :

TANNIN dans 500 c. c. d'eau.	DEGRÉ centigrade Baumé.	TANNIN dans 500 c. c. d'eau.	DEGRÉ centigrade Baumé.	TANNIN dans 500 c. c. d'eau.	DEGRÉ centigrade Baumé.
gr.		gr.		gr.	
0.1	1 1/2	1.1	15	2.5	30
0.2	3	1.2	16	3.0	35
0.3	4 1/2	1.3	17	3.5	40
0.4	6	1.4	18	4.0	45
0.5	7 1/2	1.5	19 1/2	5.0	55
0.6	9	1.6	20 1/2	6.0	65
0.7	10 1/2	1.7	21 1/2	7.0	75
0.8	11 1/2	1.8	22 1/2	8.0	85
0.9	12 1/2	1.9	23 1/2	9.0	95
1.0	13 1/2	2.0	25	10.0	105

Nota. — Nous ne donnons pas le tableau complet, puisque à partir de 2 gr. 5 par 500 centimètres cubes il est facile de le compléter par interpolation, chaque décigramme de tannin correspondant à un degré de l'échelle aréométrique. Il faut remarquer d'ailleurs que ces valeurs ne peuvent s'appliquer d'une façon absolue à des instruments qui sortiraient des ateliers de divers constructeurs; chaque expérimentateur devra vérifier son appareil et noter la concordance des degrés de l'échelle avec les teneurs en tannin de dissolutions connues. Dans ces conditions, en observant les précautions et les soins nécessaires pour rendre les conditions extérieures et les lectures bien comparables, nous croyons qu'en effet la méthode de M. Dieudonné peut donner de bons résultats. (*Note de la Rédaction.*)

L'auteur traite 20 grammes de la substance à essayer, finement broyée, par 100 centimètres cubes environ d'eau ; après décoction, il filtre et exprime ; ces opérations sont répétées quatre fois, puis les liqueurs sont étendues à un demi-litre. Si les décoctions réunies et étendues à 500 centimètres cubes marquaient plus de 1° Baumé, il faut les étendre, de manière à les ramener au-dessous du poids spécifique correspondant à 1° Baumé. — Pour la facilité du calcul, on les porte dans ce cas à trois quarts de litre ou un litre exactement.

On prélève 120 grammes (120 centimètres cubes) de liqueur, que l'on traite par 5 grammes de poudre de peau, en agitant de temps à autre; après vingt-quatre heures de contact on filtre.

Supposons que l'on ait étendu la décoction de 20 grammes d'une écorce à un demi-litre ; que la liqueur marque avant le traitement à la poudre de peau 0,95° Baumé, et après ce traitement 0,43° Baumé. — La différence, soit 0,52° Baumé, correspond, d'après la table ci-dessus, à 4 gr. 7 de tannin, soit 23,5 pour 100 de l'écorce.

La température normale admise à 22° pour la graduation est très commode et facile à obtenir et à maintenir dans tous les cas.

Pour diminuer l'incertitude de lecture causée par la capillarité et qui embrasse 2 ou 3 degrés de l'échelle, on graisse le tube avec une goutte d'huile et on l'essuie avec un

linge fin sec. Le liquide s'élève néanmoins le long des parois du tube, mais le niveau apparaît cependant assez net pour permettre d'estimer le demi-degré.

Lœwenthal, dont la méthode de dosage se rapproche de celle de l'auteur, prescrit de n'employer que de la poudre de peau préalablement lavée et bien exprimée. M. Dieudonné estime que cette manipulation peut entraîner des inexactitudes, et qu'elle est inutile lorsque l'on fait usage d'une peau pulvérisée convenablement préparée.

Pour essayer la peau pulvérisée, l'auteur en pèse deux portions égales; il lave l'une d'elles à l'eau distillée et l'exprime bien; puis, il traite un même quantum d'une liqueur, contenant plus de tannin que le poids de peau n'en peut absorber, d'une part par la peau lavée et pressée, d'une autre part par la peau non lavée. Il a soin d'ajouter à cette dernière liqueur celle qui est traitée directement par la peau sèche, la quantité d'eau qui a été introduite dans l'autre liqueur par la poudre de peau lavée et exprimée. Après un jour de contact, les solutions filtrées doivent marquer exactement le même degré centigrade Baumé. L'auteur n'emploie que de la poudre de peau sèche et recommande, comme très appropriée, la préparation que fournit la « station royale et impériale d'essais pour l'industrie des cuirs (1) » de Vienne.

Les résultats des dosages sont très satisfaisants et méritent toute créance. La grande difficulté est de se procurer des thermomètres et des aréomètres bien concordants. L'auteur a des instruments de plusieurs fabricants qui laissent bien à désirer sous ce rapport. Il serait à souhaiter qu'un habile fabricant de verreries graduées s'attachât à construire des aréomètres en centièmes Baumé, et des thermomètres pour l'application de cette méthode de dosage, en comparant soigneusement les indications de ces appareils.

Dosage des acides gras dans les savons.

Par B. Schulze.

Chemiker Zeitung, 1887, p. 24, d'après *Zeitschr. anal. chem.*, 1887, p. 27.

L'échantillon de savon préparé et pesé comme d'habitude est traité dans un petit matras conique par de l'acide sulfurique dilué en excès. Lorsque la saponification est complète, on reprend l'acide gras au moyen de l'éther. A l'aide d'une pipette, on soutire aussi complètement que possible la liqueur acide, et l'on agite l'éther à deux ou trois reprises avec de l'eau distillée que l'on soutire de la même manière.

On s'assure, après le dernier lavage, qu'il ne reste plus d'acide sulfurique dans le ballon en y introduisant une ou deux gouttes de liqueur de chlorure de baryum.

Lorsque l'on a bien opéré, le soutirage est assez complet pour que l'on puisse verser sur un petit filtre la liqueur éthérée seule en laissant adhérentes aux parois du matras les dernières gouttes d'eau de lavage. On lave la pipette, intérieurement et extérieurement, ainsi que le matras avec quelques centimètres cubes d'éther que l'on filtre et que l'on ajoute à la première liqueur.

Il ne reste plus qu'à soumettre à l'évaporation les liqueurs éthérées réunies, avec les précautions ordinaires. Les acides gras ainsi obtenus ne brunissent pas à la température de 100° et sont complètement exempts d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Teneur en alcaloïdes des extraits narcotiques.

Par Eugène Dietrich.

Pharm. C. H., 1887, p. 21, d'après *Chemiker Zeitung*, 1887, p. 27.

L'auteur a contrôlé toutes les expériences et les méthodes d'essais de Leuken, Kunz et Schweissinger. Il a reconnu que leurs résultats sont incertains ou erronés et, se

(1) K.-K. Versuchs, *Station für Leder-Industrie*, in Wien.

basant sur les études de ces devanciers, il a établi, après beaucoup de tâtonnements et d'essais les méthodes suivantes pour l'analyse des extraits de plantes narcotiques :

a) Pour les extraits d'*aconit*, de *belladone*, de *coniine*, d'*hyoscyamine*, on broie 0 gr. 2 de chaux vive, du marbre, avec 3 centimètres cubes d'eau distillée; on incorpore soigneusement au mortier 2 grammes d'extrait, puis 10 grammes de chaux du marbre pulvérisé. Le mélange est extrait par 30 grammes d'éther dans un petit appareil à déplacement approprié; le produit repose sur une couche d'ouate filtrante, et l'ébullition de l'éther est réglée par l'éloignement plus ou moins grand du ballon à éther de la surface du bain-marie.

Pour l'extrait de coniine, il faut chauffer pendant 2 heures au moins, tandis que pour les autres extraits il suffit de 30 à 45 minutes d'ébullition. Par précaution, on extrait une seconde fois avec de l'éther neuf.

Les solutions éthérées sont introduites dans une capsule de porcelaine, pas trop petite, tarée avec l'éther employé au lavage du ballon. On ajoute 1 centimètre cube d'eau distillée et l'on évapore doucement au bain-marie, à une température de 25 à 30°, jusqu'à ce que le contenu de la capsule soit réduit à 1 gr. 5. On ajoute alors 0 cent. c. 5 d'alcool, puis 10 centimètres cubes d'eau, et l'on titre à l'acide sulfurique 1/100^e normal en se servant d'acide rosolique comme indicateur.

Les résultats obtenus sont très concordants et d'une exactitude incontestable.

b) Pour l'extrait de noix vomique ou d'autres produits contenant de la strychnine (*extractum strychni*).

On broie 0 gr. 2 de chaux vive avec 1 gramme d'extrait, on ajoute 3 centimètres cubes d'eau distillée, puis 10 grammes de chaux du marbre. On extrait comme ci-dessus avec 30 grammes d'éther pendant une heure et demie à deux heures. On recommence l'extraction une seconde fois avec autant d'éther neuf. Les liqueurs éthérées réunies dans la capsule tarée, on lave le ballon à l'alcool, puis encore à l'éther; on évapore comme ci-dessus en présence de 1 centimètre cube d'eau distillée jusqu'à 1 gr. 5 environ. Pour titrage, on reprend par 0 cent. c. 5 d'alcool, 10 centimètres cubes d'eau distillée et l'on ajoute 2 *gouttes* d'une solution au 1/100^e d'acide rosolique; on titre avec de l'acide sulfurique au 1/20^e normal. On a trouvé dans l'analyse de cinq sortes d'*extratum strychni* une teneur de 18,56 minimum, de 18,92 maximum d'alcaloïde.

Détermination de la colchicine.

Par A. Kremel.

(*Chemiker Zeitung*, 1887, p. 24, d'après *Pharm. Post.*)

Pour doser la teneur en colchicine des semences de colchique, l'auteur se sert du moyen suivant :

Il épuise dans un appareil à déplacement 20 grammes de semences (non broyées) par de l'alcool à 90 pour 100. Au bout de deux heures d'ébullition, la liqueur alcoolique est passée dans une capsule de porcelaine avec l'alcool employé au lavage du ballon, additionnée de 25 centimètres cubes d'eau et concentré au bain-marie. Le résidu, 10 à 15 centimètres cubes, est filtré, et la liqueur est extraite au chloroforme, qui enlève la colchicine. On reprend une seconde fois avec ce solvant qui, finalement, est évaporé au bain-marie dans une capsule tarée. On traite l'extrait chloroformique par quelques centimètres cubes d'eau, pour dissocier une combinaison : $C^{22}H^{25}AzO^{6} + 2\,CHCl^{3}$ qui a pu se former ; on évapore de nouveau à sec et l'on porte sous l'exsiccateur à acide sulfurique jusqu'à poids constant.

Essai des feuilles de coca.

Par Koehler.

(*Pharm. Zeitung*, 1887, p. 37, d'après *Chemiker Zeitung.*)

On mélange 50 grammes de feuilles de coca finement pulvérisées avec 5 grammes de carbonate de soude sec et 15 grammes d'oxyde de plomb ; on malaxe le mélange avec 50 grammes d'eau pour le rendre bien homogène et on le sèche dans un grand récipient où l'on fait le vide, à la température du bain-marie.

La masse desséchée est extraite par 250 grammes de ligroïne (éther de pétrole) dans un ballon spacieux que l'on agite souvent ; après vingt-quatre heures de macération, l'on filtre et l'on recommence la même extraction avec une égale quantité de solvant neuf.

Les extraits au pétrole sont réunis dans un ballon et réduits, dans le vide partiel produit par la trompe, à un volume de 200 grammes environ ; la température du bain-marie ne doit pas dépasser 30 à 40°.

On agite alors vivement l'extrait au pétrole avec 100 grammes d'eau acidulée avec 1 pour 100 d'acide chlorhydrique. Après une heure de contact et de fréquente agitation, on sépare la couche aqueuse inférieure et l'on agite à nouveau le pétrole avec 50 centimètres cubes d'eau acidulée comme précédemment.

La cocaïne se trouve alors entièrement dissoute dans l'eau acidulée ; pour la débarrasser de matières colorantes extractives qui la souillent encore, on agite la liqueur chlorhydrique à deux ou trois reprises avec 20 centimètres cubes d'éther.

Finalement, on déplace l'alcaloïde par un excès de carbonate de sodium, on l'extrait par 20 grammes d'éther ; après une vigoureuse agitation, la couche éthérée est décantée, remplacée par une nouvelle couche d'éther neuf, etc. La cocaïne passe entièrement dans les extraits éthérés ; en laissant ceux-ci s'évaporer à l'air libre, dans un petit gobelet de bohême taré, l'alcaloïde se sépare, partie en longues aiguilles soyeuses, partie en croutes épaisses confusément cristallisées.

On dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique et l'on pèse.

Essai de la pureté du chlorhydrate de cocaïne.

Par le Dr O. Antrick.

(*Zeitschr. für d. Chem. Ind.*, 1887, p. 69.)

L'auteur propose de dissoudre 10 ou 20 grammes du chlorhydrate à essayer dans 100 centimètres cubes d'alcool de poids spécifique 0,9353 à 20° centigrades, et de mesurer la rotation au polarimètre dans le tube de 2 décimètres à la température de 20°.

Dans ces conditions, il a trouvé pour le chlorhydrate de cocaïne pur :

$$[\alpha]_D = 67,982 - 0,15827\ c.$$

Dans les conditions indiquées, le chlorhydrate de cocaïne pur indique dans le tube de 10 centimètres une déviation à gauche de 13,25 à 13,31° ; dans le tube de 20 centimètres une déviation de 25,90 à 25,96°.

Le chlorhydrate de cocaïne pur doit donner une solution incolore avec l'acide sulfurique concentré ($\alpha = 1,84$), et brûler sans résidu sur la lame de platine. Son point de fusion est exactement à 181°,5.

Détermination de la morphine dans l'opium et les préparations opiacées.

Par O. Schlickum.

Cette question a fait l'objet, depuis une trentaine d'années, d'un assez grand nombre de travaux; cependant, aucune des méthodes proposées n'est pleinement satisfaisante.

L'auteur a étudié comparativement toutes ces méthodes, ou du moins les plus usuelles et les plus recommandées. Celle de E. Dietrich lui a donné, au début, des résultats assez bons; mais elle n'est vraiment sûre qu'entre des mains exercées, et si l'on ne prend pas les plus grandes précautions dans la neutralisation par l'ammoniaque, on est exposé à des pertes sensibles de morphine. Cet alcaloïde précipite avec la première goutte d'ammoniaque ajoutée en plus de la quantité d'alcali nécessaire pour saturer l'excès d'acide; si l'on n'ajoute pas assez d'ammoniqúe, le produit séparé est impur et goudronneux.

Le procédé suivant offre tous les avantages de celui de Dietrich sans en avoir les inconvénients signalés.

Il repose sur le fait qu'une solution *étendue* de morphine ne sépare pas d'alcaloïde en présence d'un léger excès d'ammoniaque, mais demeure indéfiniment claire lorsque la liqueur ammoniacale a été additionnée de la moitié de son volume d'alcool, puis débarrassée de ce solvant par l'ébullition. A l'ébullition, la liqueur alcoolique non seulement ne précipite pas de morphine, mais elle redissout le peu d'alcaloïde qui aurait pu se séparer. De plus, l'alcool en s'évaporant entraîne le petit excès d'ammoniaque et laisse finalement une liqueur absolument neutre.

Voici les détails du procédé :

a) *Essai des opiums.*

On met en digestion dans un vase fermé 3 grammes de poudre d'opium avec 15 grammes d'alcool à 70 pour 100 et 15 grammes d'eau distillée. On agite fréquemment pendant une douzaine d'heures, puis on jette sur filtre.

On pèse le liquide filtré, on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à réaction nettement alcaline, puis on réduit, par ébullition, jusqu'à moitié du volume. On rétablit ensuite le poids initial avec de l'eau distillée et l'on filtre.

On traite maintenant 21 gr. 25 de cette liqueur filtrée par 0 gr. 4 d'ammoniaque à 10 pour 100 et 5 grammes d'éther, on agite bien et à plusieurs reprises durant une couple d'heures, puis on laisse reposer. Après avoir enlevé à la pipette la couche éthérée aussi complètement que possible, on passe le précipité sur un petit filtre pesé, doublé par le filtre de même poids servant de tare; on lave à deux reprises avec 2 centimètres cubes d'eau distillée et l'on sèche jusqu'à poids constant à 100° centigrades. Le poids de la morphine ainsi séparée ne doit pas être inférieur à 0 gr. 2 pour répondre aux exigences de la pharmacopée qui demande que la poudre d'opium contienne au moins 10 pour 100 de morphine. En effet, les 21 gr. 25 de liqueur précipitée par l'ammoniaque correspondent, tout calcul fait, à 2 grammes de la poudre essayée.

En tenant compte de la solubilité de la morphine dans la liqueur ammoniacale et dans les eaux de lavage, l'auteur trouve qu'en ajoutant 1,5 pour 100 de morphine à la quantité pesée, on doit avoir exactement *la quantité vraie de morphine* contenue dans l'opium.

b) *Essai des extraits d'opium.*

On traite comme ci-dessus 1 gr. 5 d'extrait d'opium par 10 gr. 5 d'alcool étendu et autant d'eau. On ajoute à 15 grammes de liqueur filtrée 5 grammes d'éther et 0 gr. 4 d'ammoniaque. Après 5 à 6 heures on filtre, etc. Pour répondre au desiderata de la pharmacopée, on doit obtenir au moins 0 gr. 17 de morphine.

c) *Essai des teintures d'opium.*

Pour les préparations alcooliques (tinctura simplex et crocata), on pèse 25 grammes de teinture; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline et on réduit à moitié. Après avoir rétabli le poids primitif avec de l'eau distillée, on filtre et l'on traite 20 grammes de liqueur filtrée comme ci-dessus.

La préparation est bonne si la morphine recueillie pèse au moins 0 gr. 19.

REVUE INDUSTRIELLE.

Notice sur l'industrie du tungstène.

Par Théodore Kniesche.

(*Chemische Industrie*, t. 10, p. 1067.)

Depuis que l'on a reconnu les qualités des aciers au tungstène, l'industrie minière des régions où l'on rencontre les minerais de ce métal a subi une importante transformation. Autrefois le mineur de la Saxe ou de la Bohême, qui rencontrait au milieu d'un filon d'étain une veine de wolframite, se détournait furieux de cet « étain de chat » (Katzenzinn). Aujourd'hui ce minerai est précieusement recueilli et traité par voie sèche ou humide pour la préparation du tungstène, dont l'écoulement est assuré à des conditions favorables. Depuis quelques années l'on importe même en Angleterre des quantités notables d'une wolframite assez riche d'Australie.

Il y a deux usines à Haimover et une à Rosswein i. S. qui s'occupent du traitement de la wolframite pour la fabrication du tungstène employé à l'amélioration des aciers. On fabrique d'abord le tungstate de sodium et l'on en déplace l'acide qui, par réduction, fournit le métal pulvérulent. La réduction exige une température de 1400 à 1600°. Le perfectionnement incessant de cette industrie fait espérer qu'avant peu le métal s'obtiendra à l'état chimiquement pur; ce n'est qu'une question de temps. La bonne qualité des aciers au tungstène paraît intimement dépendante de la pureté du métal qu'on y allie.

Les doses de tungstène que l'on introduit dans les aciers dépendent beaucoup des fabricants et des usages auxquels l'acier est destiné; moyennement, elles varient de 2 à 8 pour 100. Dans tous les cas, il convient de ne l'ajouter que lorsque l'acier est en pleine fusion, et de maintenir ensuite le métal bien liquide et agité pendant au moins une demi-heure.

C'est en Angleterre que la fabrication des aciers au tungstène s'est le plus développée, surtout pour les pièces de machines-outils, de coutellerie fine, etc. En Allemagne, cette branche de l'industrie métallurgique est aussi en progrès continu.

Les produits intermédiaires de la fabrication du tungstène trouvent aussi de plus en plus nombreux débouchés. C'est ainsi que le tungstate de sodium notamment, que l'on emploie en dissolution à 20-25 pour 100 pour rendre incombustibles des étoffes légères non apprêtées, gazes, dentelles, etc., fait l'objet de transactions assez importantes.

Coloration du laiton poli.

Par E. Ebermeyer.

(*Zeitschr. f. d. Chem. Ind.*, 1887, p. 46, d'après Metallard.)

Les objets en laiton poli sont passés dans des bains bouillants composés de divers sels. Suivant la durée du contact, les nuances obtenues sont plus ou moins intenses et couvrantes.

Avec un bain composé de :

Sulfate de cuivre	8 grammes.
Chlorhydrate d'ammoniaque	2 —
Eau	100 —

on obtient des tons verdâtres.

Avec la dissolution suivante :

Chlorate de potasse	10 grammes.
Sulfate de cuivre	10 —
Eau	1 litre.

on obtient tous les tons du brun orange au brun canelle.

Avec le bain :

Sulfate de cuivre	29 grammes.
Hyposulfite de soude	20 —
Crême de tartre	10 —
Eau	400 cent. cubes.

le laiton devient d'abord rosâtre, puis violet et bleu.

En ajoutant au bain précédent :

Sulfate ferreux ammoniacal	20 grammes.
Hyposulfite de soude	20 —

on obtient, suivant la durée du contact des nuances, jaunâtres, orangées ou roses, puis bleutées. En prolongeant l'ébullition, la teinte bleue s'efface pour faire de nouveau place au jaune, et finalement à un joli gris. L'argent, dans les mêmes conditions, prend des colorations fort belles.

Dans un bain préparé avec :

Chlorate de potasse	5 grammes.
Carbonate de nickel	2 —
Sel de nickel	5 —
Eau	250 cent. cubes.

on obtient, après une longue ébullition, une couleur brun jaune ayant un feu rouge remarquable.

Avec :

Chlorate de potasse	5 grammes.
Sel de nickel	10 —
Eau	250 cent. cubes.

on obtient une belle coloration brun foncé.

Un bain formé de :

Orpiment	5 grammes.
Sel de soude cristallisé	10 —
Eau	250 cent. cubes.

on obtient au début une coloration rouge qui passe au bleu, puis au lilas clair, et finalement au blanc.

Avec :

Sel de nickel	5 grammes.
Sulfate de cuivre	5 —
Chlorate de potasse	5 —
Eau	250 cent. cubes.

il se forme une couleur jaune brun, bien couvrante.

En mélangeant les dissolutions suivantes :

1°	Crème de tartre	5 grammes.
	Vitriol bleu	5 —
	Eau	250 cent. cubes.
2°	Hyposulfite de soude	15 grammes.
	Eau	125 cent. cubes.

il se sépare du soufre, et le laiton poli se couvre de moirures irisées.

En laissant les objets en laiton plongés dans une liqueur préparée avec :

Foie de soufre	1 gramme.
Ammoniaque	5 —
Eau	100 cent. cubes.

et contenue dans des vases bouchés, ils acquièrent à la longue une couleur bleue très belle.

Les hydrocarbures aromatiques dans les huiles minérales du Caucase.

Par MARKOWNIKOFF.

(*Liebig's Annalen der Chemie*, t. 234, p. 89.)

Nous donnons les conclusions seules de ce travail qui, bien que très étendu, n'est encore qu'un premier pas vers la connaissance des carbures encore inconnus des huiles minérales.

Dans les portions bouillant entre 85 et 250°, Markownikoff et ses élèves ont isolé et caractérisé les hydrocarbures suivants :

Benzine, toluène ;
Isoxylène, pseudocumène ;
Mésitylène ;
Durol, isodurol et d'autres isomères $C^{10}H^{14}$;
Diethylétoluène et ses isomères ;

enfin, une série d'hydrocarbures de structure inconnue, dont les formules sont :

$$C^{11}H^{14} \quad , \quad C^{11}H^{12} \quad , \quad C^{12}H^{14} \quad , \quad C^{13}H^{14}.$$

« Ce dernier pourrait être la propyle ou l'isopropyle naphtaline.

« Les fractions bouillant jusqu'à 210° ne contiennent que des homologues de la benzine $C^n H^{2n-6}$.

« A partir de cette température, on trouve des combinaisons de la série $C^n H^{2n-8}$, et, plus tard, des hydrocarbures encore plus pauvres en hydrogène. La nature chimique de ces derniers n'a pas encore été déterminée. Ce que nous savons pourtant, c'est qu'ils diffèrent des hydrocarbures non saturés dont nous connaissons quelques représentants dans la série aromatique ; le styrol, le phenylacétylène, etc. Les hydrocarbures que nous avons extraits ne fixent pas directement le chlore ou le brôme, et cette circonstance nous permet de supposer qu'ils sont des représentants de toutes nouvelles séries dont les membres, comme ceux de la série de la naphtaline ou du diphényle, engendrent de préférence avec les halogènes des produits de substitution.

« Comme les naphtènes $C^n H^{2n}$, ces hydrocarbures, que nous ne rangeons que provisoirement au nombre des composés aromatiques, offrent un haut intérêt pour le chimiste, car ils ouvrent un nouveau champ d'investigation dans la chimie des composés organiques.

« En ce qui concerne la proportion des hydrocarbures aromatiques moyennement contenus dans les pétroles que nous avons étudiés, — tous provenant de la presqu'île

d'Apschéron, en Caucase,—nous l'avions estimée au début, d'après la perte des différents fractionnements dans leur traitement par l'acide sulfurique fumant, à 10 pour 100 environ. Cependant, c'est là un quantum qui doit de beaucoup dépasser la vérité, car, à côté des hydrocarbures aromatiques, l'acide dissout aussi les homologues de l'éthylène et de l'acétylène qui paraissent exister en petites quantités dans les pétroles, peut-être aussi les naphtylènes $C^n H^{2n-2}$; enfin, la plus grande partie des combinaisons oxygénées, acides ou autres, qui toutes se trouvent profondément altérées ou détruites par ce traitement. »

Tannage des peaux à l'aide des produits extraits de la houille au moyen des alcalis.

Par P.-F. Reinsch (procédé de Reinsch).

Dingler's Polyt. Journ., t. 262, p, 79.

Le procédé de tannage de Reinsch, breveté en Allemagne le 14 novembre 1885 (1), repose sur l'emploi d'un composé que l'on peut extraire de presque tous les charbons de terre, l'anthracite excepté ; mais qui s'y rencontre cependant en quantités extrêmement variables. Il est composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et appartient sans doute à la classe des corps humiques. Ses propriétés chimiques n'ont été qu'imparfaitement étudiées encore; ce qui le distingue des corps humiques connus, c'est sa grande résistance aux agents chimiques même les plus actifs et à la lumière. Etant bien soluble dans les alcalis, on l'extrait des houilles qui en contiennent une certaine quantité au moyen de solutions alcalines bouillantes. On fait digérer le charbon minéral finement pulvérisé avec une lessive de soude caustique à l'ébullition; en neutralisant cette liqueur par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, on déplace le nouvel agent tannique, auquel l'auteur a donné le nom de *pyrofuscine.*

La pyrofuscine offre les caractères d'un acide faible. Ses combinaisons avec les alcalis sont aisément solubles dans l'eau ; celles avec les terres alcalines sont beaucoup moins solubles. En évaporant les liqueurs, on obtient des sels confusément cristallisés. En plaçant sur le porte objet du microscope un goutte de dissolution d'un sel alcalin de pyrofuscine, on reconnaît de nombreux petits rhombes, plus ou moins bien formés. En dissolvant la pyrofuscine en pâte dans une solution concentrée et bouillante d'acide chromique, on détermine une réaction active et la formation d'un composé à réaction nettement acide soluble dans l'eau avec une couleur jaune brun.

La pyrofuscine est un composé très stable. Ses solutions étendues ou concentrées, conservées à l'air pendant longtemps, n'éprouvent aucune altération. Déplacée de ses solutions alcalines et purifiée par plusieurs lavages à l'eau, elle résiste aux acides chlorhydrique, sulfurique et même fluorhydrique concentrés. L'acide nitrique concentré et bouillant l'oxyde avec dégagement de vapeurs nitreuses et la métamorphose en un corps orange jaune, soluble dans l'eau.

Les solutions alcalines de pyrofuscine sont énergiquement antiseptiques, et c'est sur cette propriété qu'est basé le procédé de conservation, de tannage des peaux au moyen de cette substance.

Une solution étendue (0 gr. 02 de pyrofuscine alcaline dans 1 litre d'eau) se conserve sans altération et sans décoloration même après une exposition de plusieurs semaines à l'air sous l'action directe des rayons solaires. Comme terme de comparaison, on a placé dans les mêmes conditions une solution d'acide cachoutannique d'égale concentration ; au bout de peu de jours, cette liqueur était décolorée et chimiquement modifiée.

La solution alcaline de la pyrofuscine, préalablement neutralisée par l'acide carbo-

---

(1) D. R. P. Kl 28, n° 37,022.

nique, sert directement au tannage des peaux. On peut la mettre à ce point en la laissant longtemps exposée à l'air dont elle absorbe le gaz carbonique.

L'extrait, directement obtenu en faisant bouillir à plusieurs reprises de 2 à 3 kilogrammes de charbon minéral avec une lessive alcaline contenant une centaine de grammes d'hydrate de sodium, contient environ 2 à 3 pour 100 de pyrofuscine (pesée humide) ; une telle liqueur marque de 1.025 à 1.03 au densimètre et, traitée par un acide, donne de 25 à 30 grammes de pyrofuscine lavée, pesée à l'état humide.

Une solution de pyrofuscine en agissant sur le tissu animal lui communique rapidement une complète insolubilité dans l'eau bouillante, c'est-à-dire qu'elle le transforme en cuir. Une coupe examinée au microscope montre que l'action a été plus profonde du côté de la peau en contact avec le tissu musculaire que du côté opposé extérieur immédiatement en contact avec l'épiderme. Celui-ci d'ailleurs acquiert, sous l'influence de la pyrofuscine, plus de dureté et à la fois d'élasticité ; il est mieux grénelé que par le tannage à l'alun et au tan.

Les peaux préparées à la pyrofuscine offrent une bien plus grande résistance à toutes les causes de destruction et de détérioration du cuir que celles qui ont été préparées au tan et à l'alun. Mouillées et séchées ensuite à plusieurs reprises, exposées au soleil, à l'humidité, à la sécheresse, elles n'éprouvent aucune modification défavorable ; la cohésion et l'élasticité de la fibre restent entières. Des pièces de cuir de mouton ou de veau, successivement exposées à l'humidité et au soleil, ne perdent pas leur élasticité et la structure de l'épiderme, le grain et la souplesse du cuir restent inaltérés.

Voici comment il faut préparer les bains de pyrofuscine, soit pour compléter un tannage au tan et à l'alun, soit pour le tannage à la pyrofuscine seule.

On traite avec avantage à la pyrofuscine les peaux de mouton tannées par les procédés ordinaires qui gagnent en bonté et en valeur de plus du double. A cet effet, on immerge les cuirs pendant 24 heures dans une solution de pyrofuscine de densité 1.021 à 1.035, contenant par conséquent de 2 à 3 pour 100 de substance dissoute. On les étend ensuite sur une table pour les débarrasser de l'excès de liqueur, en les frictionnant avec une lame plate. Les peaux sont ensuite mises à l'air, passées au gras avant d'être complètement sèches puis rangées. Ainsi préparées elles ont gagné en solidité et font plus du double d'usage ; on peut s'en rendre compte immédiatement en essayant à la rupture des lanières de mêmes dimensions taillées dans les parties correspondantes de peaux, les unes préparées ultérieurement à la pyrofuscine, les autres simplement tannées suivant les procédés en usage. Le grain extérieur a acquis une plus grande dureté, et il résulte de toutes ces modifications, que le cuir de mouton, après un traitement à la pyrofuscine, se prête à certaines applications auxquelles il était primitivement impropre ; sans compter qu'il est devenu beaucoup plus résistant aux influences atmosphériques, à l'humidité, à la chaleur.

Pour tanner à la pyrofuscine seule, j'ai décrit plusieurs procédés assez différents les uns des autres. Le plus pratique est celui qui est également décrit dans mon brevet nº 37022 ; j'en rappelle les principales indications. Les peaux sont d'abord préparées absolument comme pour un tannage ordinaire ; on les épile et on les chaule comme d'habitude. Il est bon de forcer un peu la dose de chaux pour activer toute la préparation. Les peaux de mouton, d'agneau, de chèvre ou de veau sont passées dans un bain de son acidulé obtenu avec une décoction de son dans 5 ou 6 volumes d'eau que l'on abandonne à elle-même jusqu'à commencement de fermentation acide. Une légère addition d'acide chlorhydrique favorise l'extraction de la chaux sans nuire à la bonté du cuir. Après 12 à 18 heures de séjour dans ce bain, suivant la température (12 à 22°), on lave les peaux à l'eau et on les exprime doucement.

La solution de pyrofuscine marque environ 1.025 au densimètre et contient de 22 à 25 grammes de produit humide par litre. Les peaux y sont laissées durant 2 à 3 jours, puis elles passent dans une solution forte, de densité 1.04, à 40 grammes par litre. On ajoute à cette liqueur concentrée, en remuant, 10 grammes de carbonate de sodium et 20 grammes d'hydrate de chaux par litre. L'addition du premier sel a pour but de

maintenir la pyrofuscine en dissolution. Il paraît se former dans ces conditions un sel double de pyrofuscine avec la chaux et l'alcali. La quantité indiquée de chaux est exactement suffisante et entre en grande partie en dissolution.

On manipule fréquemment les peaux dans ce bain concentré, et suivant leur épaisseur, suivant la température, on les y laisse pendant 3 ou 5 jours. On gratte à la spatule les peaux fortement gonflées et on les passe dans un bain contenant 2 parties de sel marin et 3 parties de chlorure de magnésium pour 60 parties d'eau et 2.4 parties en volume d'acide chlorhydrique. Dans cette dernière opération, l'acide chlorhydrique salifie la chaux et l'alcali, en partie chimiquement combinés en partie mécaniquement déposés dans les cellules du tissu animal. La pyrofuscine déplacée de sa combinaison alcaline calcaire se dépose dans les pores de la peau, tandis que les chlorures de sodium et de magnésium, avec le chlorure de calcium formé agissent comme astringents et contribuent au tannage. Les peaux sortent de ce bain sensiblement dégonflées et amollies. On les lave à l'eau, pour en enlever les sels solubles et l'acide chlorhydrique, on les frictionne à la spatule, on les graisse légèrement et on les sèche.

Après dessiccation, les peaux, comme dans le tannage à l'alun, ont une certaine raideur qu'on leur fait perdre en les étendant et en les étirant. La structure de la fibre examinée au microscope est plus compacte que celle des peaux préparées au tan ; l'épiderme est plus resserré et par suite le cuir plus résistant.

Bien que ce nouveau procédé soit un peu plus compliqué que les procédés au tan ou à l'alun, et qu'il exige plus de soin et d'attention et quelques connaissances chimiques de la part du fabricant, il me semble pourtant appelé à beaucoup d'avenir, car, d'une part, il revient à près de 50 pour 100 meilleur marché, comme matières premières et main-d'œuvre que le tannage classique, et à 20 ou 30 pour 100 meilleur marché que le tannage à l'alun ; et, d'une autre part, il permet d'obtenir avec des peaux de peu de valeur (peaux de mouton) des marchandises de bonne qualité solides et résistantes qu'on ne saurait préparer avec les anciens procédés.

Glucose cristallisé.

Neue Zeitschr. f. Zuckerind, 1886, p. 186 (*Chemiker Zeitung*).

MM. Seyberlich et Trampedach publient le procédé suivant qui permet d'obtenir du glucose en cristaux, très beau et bien pur.

Ils malaxent 1 partie d'amidon sec avec 2 à 3 parties d'eau et saccharifient, dans des vases en bois avec réfrigérants ascendants, au moyen d'acide nitrique (5 kilogrammes d'acide nitrique à 36° pour 1,000 kilogrammes d'amidon). La saccharification est à point lorsque 10 gouttes de la décoction ne troublent plus 10 centimètres cubes d'alcool à 96 pour 100.

On neutralise alors à la craie et l'on ajoute du carbonate de sodium, jusqu'à réaction nettement alcaline ; on évapore dans le vide jusqu'à 35-36° Baumé et on laisse refroidir lentement.

Les auteurs ont observé que le glucose se sépare de ses dissolutions acidulées ou neutres en petites aiguilles déliées dont le feutrage retient beaucoup de liqueur-mère que l'on n'arrive pas à essorer pratiquement. Au contraire, le glucose cristallise de ses solutions légèrement alcalines en forts prismes anhydres qui se sèchent très bien à la turbine. Le sucre ainsi obtenu marque de 96 à 98 de pureté apparente.

Le sirop est concentré et fournit une deuxième cristallisation. On le traite alors par l'acide sulfurique, et après avoir séparé le gypse, on prend le second sirop en charge pour une saccharification suivante, en tenant compte de l'acide nitrique presqu'entièrement régénéré qu'il contient.

On peut aussi, mais avec moins de succès, saccharifier par l'acide sulfurique et neutraliser par le sel de soude en léger excès. Dans ce cas, il est bon de traiter, avant l'évaporation, par une petite dose d'eau oxygénée pour oxyder et détruire les produits albuminoïdes colloïdaux défavorables à la cristallisation.

LA FABRICATION DE L'AMIDON DE MAÏS EN AMÉRIQUE

Par M. G. Archbold.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 6, 2 février 1887.)

L'industrie de l'amidon de maïs prend, aux Etats-Unis, des proportions de plus en plus considérables. Il y existe actuellement vingt-deux fabriques d'amidon dont la plus importante est celle de Glen Cove (Long Island), connue sous le nom de « Glen Cove Manufacturing C° ». Cette fabrique est probablement la plus grande du monde, attendu qu'elle travaille journellement 336,000 livres de maïs.

Il existe aussi aux Etats-Unis plusieurs fabriques de glucose, où l'amidon employé à la fabrication de ce produit est tiré du maïs. Mais comme dans ce cas l'amidon ne constitue pas le produit final de la fabrication et est immédiatement converti en glucose sans jamais être desséché, je ne considère pas les glucoseries comme des fabriques d'amidon proprement dites.

Le nombre de fabriques d'*amidon de froment* de toutes dimensions n'excède pas huit ou dix, et la plupart d'entre elles ont une puissance de production de 50 à 100 bushels par jour.

Ceci indique un décroissement graduel de l'usage de l'amidon de froment en faveur de l'amidon de maïs.

Céréales contenant de l'amidon.

Voici la liste des principales céréales fournissant de l'amidon et leur rendement, suivant les analyses publiées récemment par Krocker (1) :

	Rendement en amidon pour 100.
Farine de froment	65.21
Seigle	61.26
Avoine	37.93
Orge	64.63
Blé sarrazin	43.80
Farine de blé sarrazin	65.05
Maïs	65.88
Farine de maïs	77.74
Riz	85.78
Haricot	37.71
Pois	38.81

Les pommes de terre fournissent en moyenne 18 pour 100 d'amidon.

Ces rendements en amidon semblent trop élevés. Mais aussi faut-il noter qu'ils représentent des céréales des classes supérieures qui ne trouvent jamais, ou trouvent très rarement, le chemin des fabriques d'amidon. Dans mon expérience personnelle, acquise par six ans d'analyses de maïs, il m'est arrivé très rarement de trouver une teneur en amidon supérieure à 58 pour 100. Les nombres suivants représentent la teneur moyenne de plusieurs échantillons de maïs analysés au cours d'une année de travail.

Eau	11.20
Amidon	54.80
Cellulose	16.40
Gomme et sucre	2.90
Gluten	8.20
Cendre	4.80
Corps gras	4.70
	100.00

(1) *Ann. Chem.*, livr. VIII, p. 212.

J'ai trouvé en pratique que les nombres ci-dessus représentent exactement la qualité du maïs employé à la fabrication de l'amidon.

Le tableau suivant montre la moyenne de 114 analyses de maïs effectuées aux différentes parties des Etats-Unis et publiées dans le rapport du Département d'agriculture (Washington, 1883).

Eau	10.04
Cendre	1.52
Huile	5.20
Hydrocarbures	70.69
Fibre	2.09
Albuminoïdes (1.67 pour 100 N)	10.46
	100.00

En admettant que, sur les 70.69 pour 100 d'hydrocarbures, le maïs contient 54 pour 100 d'amidon, on peut se faire une idée de la composition du produit employé à la fabrication de l'amidon.

Procédé de fabrication.

Le procédé généralement adopté est celui connu sous le nom de procédé alcalin ou « doux (sweet process) ». Il est adapté à l'extraction de l'amidon du maïs mieux qu'aucun autre des procédés connus, à la seule exception du « procédé d'acide sulfureux » dont je parlerai plus bas.

On appelle « doux » le procédé alcalin pour le distinguer du « procédé aigre ou acide » adopté pour l'extraction de l'amidon du froment. Celui-ci consiste à macérer du froment, ou de la farine de froment, jusqu'à ce qu'une fermentation alcoolique, qui se produit aux dépens du sucre contenu dans le froment et d'une partie d'amidon transformée en sucre fermentescible, ait converti ces substances en acide acétique, — opération qui demande de trois à quatre semaines. Le gluten du froment se dissout facilement dans l'acide; l'amidon est séparé par des moyens mécaniques et épuré par lavage dans l'eau.

Ce procédé ne peut pas être appliqué au traitement du maïs, vu que le gluten du dernier n'est pas aussi soluble dans l'acide acétique que celui du froment et des autres céréales du même genre, et que, pour obtenir de la macération le même effet dans le premier cas que dans le dernier, il faut y mettre une durée de temps qui est à la fois préjudiciable à la quantité et à la qualité de l'amidon obtenu.

Pour tirer l'amidon du maïs par le « procédé alcalin », six opérations sont nécessaires, que voici :

1. Le maïs est soumis à une épuration à l'aide de vans et de souffleurs puissants. Par cette opération, une quantité de son, d'ordure, etc., est séparée, qui constitue 1 1/4 environ pour 100 du poids total des grains.

2. Les grains épurés sont placés dans des bacs dits « mouilleurs (steeps) » et couverts d'eau à une température variant de 70 à 80° Fahrenheit. Ces bacs ont une capacité de 1000 à 6,000 bushels chacun. Les grains sont abandonnés avec l'eau jusqu'à ce qu'ils deviennent propres à être broyés.

3. Le broyage s'effectue à l'aide des rouleaux de fer.

4. Les grains broyés sont lavés et le liquide laiteux obtenu passe par une série de tamis roulants. Dans quelques fabriques, on emploie des tamis carrés mus horizontalement.

5. La drèche est encore une fois broyée, et il en résulte une matière amylacée impure qui est recueillie à part.

6. L'amidon impur est traité par l'alcali caustique dans des cuves dites « séparateurs ».

Comme il importe beaucoup pour l'efficacité du traitement alcalin que les grains soient, autant que possible, débarrassés de l'huile et des éléments minéraux, et que les

matières azotées qui entourent l'amidon — le gluten et l'albumine — soient bien ramollies, on attache une très grande importance à l'opération du « mouillage » des grains et on l'effectue d'après différentes méthodes. Dans la plupart des fabriques, on abandonne simplement le maïs au contact de l'eau pendant une période de huit à dix jours, ou jusqu'à ce qu'il survienne une fermentation putride, et les grains deviennent prêts à être broyés. Pendant cette période, il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, dont l'odeur empeste tout le voisinage de la fabrique, de sorte que ce procédé ne peut pas être employé dans le cas où la fabrique d'amidon est située dans une localité habitée.

Un autre procédé pour ramollir les grains, connu sous le nom de procédé « Mack » et employé en Allemagne, consiste à les traiter par l'eau (avec ou sans alcali) sous pression dans des bacs de fer appropriés.

L'inventeur de ce procédé affirme que, sous l'action de l'air comprimé, les grains se ramollissent plus rapidement et fournissent de 6 à 8 pour 100 de produits finis de plus, ce qui donne à la fois une économie de temps et de matériel (1).

Un procédé analogue a été breveté récemment en Angleterre; mais il est douteux qu'il entre en usage général. Il reste encore à mettre en lumière l'influence qu'un traitement pareil des grains peut exercer sur les propriétés physiques des produits finaux.

A notre avis, la méthode la plus rationnelle pour traiter le maïs est celle employée à la fabrique de Glen Clove, mentionnée plus haut, et connue comme la méthode de Durgen. Cette fabrique possède trois bacs pouvant contenir chacun 5,500 bushels de maïs, ce qui fait, à raison de 56 livres par bushel, 310,800 livres de maïs. On fait passer un courant d'eau chauffée à 130-140° Fahrenheit à travers chaque bac pendant trois jours, à raison de 10,000 gallons (45,435 litres) par jour et par bac, après quoi le maïs est suffisamment ramolli pour pouvoir être broyé. On a trouvé que, de tous les trois bacs, l'eau extrait 315 livres de matières par jour, qui se décomposent de la manière suivante :

Huile et autres substances organiques	128 livres.
Albuminoïdes	61 —
Cendre et éléments minéraux de l'eau	126 —

A cet état humide et ramolli, le maïs est transporté dans la chambre à broyer où on le fait passer d'abord par des meules et puis par des rouleaux de fer. A l'aide des gouttières en bois et des trémies, la masse broyée est amenée dans une chambre située au-dessous des moulins, pour y être lavée et coulée.

Les couloirs consistent dans de grands tamis roulants placés dans une position légèrement inclinée. Les tamis de la première série sont préparés avec du fil de cuivre et ont 60 mailles par pouce carré. Les tamis de la seconde série sont d'un fin tissu de soie et sont semblables à ceux qu'on trouve dans les moulins à farine. La masse broyée est entraînée par un courant d'eau dans les tamis de la première série et passe par les tamis de la seconde série dans des bacs collecteurs qui se trouvent au-dessous des tamis. Le mélange de la drèche fine et de la drèche grossière qui est projetée des tamis, est amené dans les moulins, broyé, entraîné par un courant d'eau dans les tamis, et cette opération est répétée jusqu'à ce que l'eau sortant des couloirs cesse d'avoir un aspect laiteux. La drèche ainsi épuisée est quelquefois séchée et vendue comme nourriture pour les bestiaux; à l'état humide, elle est directement employée comme nourriture pour les porcs.

La drèche mélangée, telle qu'elle sort des tamis, a la composition moyenne que voici :

---

(1) Pour les détails de ce procédé, voir *Dingl. Polyt. Journ.*, livr. 256, p. 35.

Eau	62.27
Cendre	0.27
Huile	1.31
Hydrocarbures	28.90
Fibre	1.58
Albuminoïdes	5.67
	100.00

Le liquide laiteux lavé de la drèche et recueilli dans les bacs au-dessous des tamis est abandonné au repos pendant quelques heures, et le liquide clair est soutiré. Le résidu, agité et lavé avec de l'eau pure est abandonné et le liquide surnageant soutiré. Ce deuxième lavage est nécessaire, vu que la matière amylacée impure qui se trouve en suspens peut se transformer en acide, surtout par un temps chaud, ce qui serait préjudiciable à la marche des opérations subséquentes. La masse amylacée déposée est amenée à l'état semi-liquide dans de larges cuves, dites « séparateurs », qui se trouvent ordinairement à l'étage supérieur de la fabrique. Cette masse est composée principalement d'amidon, de gluten, de cellulose et de gras.

Les séparateurs sont des cuves de bois spacieuses, cylindriques de forme, hautes de plusieurs pieds, ayant sur les côtés une série de trous à tampon qui vont, à intervalles égaux, de haut en bas. Chaque cuve est munie d'un agitateur mécanique. Dans les fabriques d'amidon bien outillées, il existe toute une série de cuves de cette sorte.

La matière amylacée impure amenée dans la cuve eet délayée avec de l'eau et l'agitateur mis en action. On ajoute avec précaution, peu à peu, une solution de soude caustique à 7-8° Baumé jusqu'à ce que le liquide laiteux prenne une coloration jaune verdâtre. On continue à agiter pendant plusieurs heures jusqu'à ce qu'un échantillon pris dans la cuve se sépare, sous un gobelet de verre, en deux couches; l'amidon se trouve dans la couche supérieure blanche.

Il est à remarquer que la matière azotée — le gluten — du maïs se compose de deux parties dont l'une est dissoute par une solution de soude caustique, et l'autre est précipitée en jaune verdâtre.

La séparation étant achevée, on laisse reposer le liquide, on soutire le liquide surnageant contenant en solution du gluten, de l'huile, etc., l'amidon et la matière glutenée sont agités et lavés avec de l'eau, abandonnés pendant 15 à 20 minutes pour permettre au gluten insoluble de se déposer. Après quoi, on retire le premier tampon et on laisse écouler, à l'aide d'une gouttière, l'eau contenant l'amidon en suspens dans des cuves qui se trouvent au-dessous. Puis on retire successivement tous les tampons jusqu'au dernier. Après avoir replacé les tampons, on remplit la cuve d'eau et on répète encore une fois l'opération. Cette opération, appelée généralement « siphonnage », est répétée trois fois, et chaque fois l'amidon est recueilli dans une cuve séparée, en formant ainsi ce qu'on appelle les trois « degrés » d'amidon. On recueille les résidus presque exempts d'amidon à la suite du siphonnage et on les fait couler sur ce qu'on appelle une table inclinée qui consiste dans une série de gouttières placées l'une à côté de l'autre dans une position inclinée formant une chute de trois à six pouces. Un courant d'eau entraîne les portions plus légères du résidu, en laissant déposer l'amidon dans les gouttières.

L'amidon obtenu par les trois siphonnages est abandonné au repos et, le liquide surnageant étant soutiré, encore une fois agité avec de l'eau.

Par un temps chaud, l'amidon à l'état semi-limpide doit être bien refroidi pendant toute la durée de ces opérations.

Ces trois degrés d'amidon de fabrique ainsi obtenus sont agités avec de l'eau et amenés, à travers une fine étamine, dans des bacs de bois. Toute fibre, ou matière glutenée, reste sur l'étamine, tandis que les cellules d'amidon passent avec l'eau dans les bacs. Dans ceux-ci, l'amidon se dépose à l'état solide et ferme, et l'eau surnageant est tout à fait pure.

L'opération suivante de la fabrication consiste à recueillir l'amidon déposé dans des moules qui sont des boîtes oblongues ayant leur fond perforé. Une pièce de mousseline est humectée d'eau et appliquée à la surface interne de la boîte, de façon à ce qu'elle y adhère parfaitement. Les moules ainsi préparés sont rangés l'un à côté de l'autre, et remplis jusqu'au bord d'amidon pris dans les bacs. On presse et on ajoute encore de l'amidon jusqu'à ce que le contenu des moules cesse de céder à la pression. On abandonne les moules pendant quelques heures, on les vide sur une table et on coupe les blocs d'amidon humide (contenant quelquefois 60 pour 100 d'humidité) en morceaux égaux et de forme voulue. Ces morceaux sont placés sur un plancher en briques poreuses couvertes d'une couche de ciment de Paris. Le plancher est chauffé à l'aide des tubes à vapeur.

Après avoir été abandonné sur cette surface chauffée pendant plusieurs heures, l'amidon contient encore 45 pour 100 d'humidité et est prêt à être cuit (« crusting »). Les morceaux sont placés l'un à côté de l'autre sur des planches dans un four, et exposés à une température de 120 à 130° jusqu'à ce qu'ils se couvrent d'une croûte brun jaunâtre. Après les avoir retirés du four, on enlève la croûte et on obtient une masse parfaitement blanche d'amidon exempte de toute souillure. A cet état, l'amidon est enveloppé de papier et encore une fois placé dans le four et abandonné à une température de 156 à 176° Fahrenheit pendant un temps qui varie de 3 à 7 jours et même de deux à trois semaines, suivant la nature et la forme des « cristaux » (c'est ainsi qu'on appelle, en termes de fabrication, les morceaux d'amidon). Par une température élevée et une courte durée de contact avec les surfaces chauffées, l'amidon se prend en « cristaux » tubulaires. Par une basse température et un long séjour dans le four, l'amidon est obtenu en gros morceaux d'une forme moins régulière.

Retiré du four, l'amidon est à peu près sec et contient de 1/2 à 1 pour 100 d'humidité; mais exposé à l'air, il attire de nouveau l'humidité et, comme produit commercial, il contient quelquefois jusqu'à 15 pour 100 d'eau.

Un échantillon d'amidon retiré le soir du four à l'état pratiquement sec — c'est-à-dire contenant 1/2 pour 100 H^2O — et abandonné dans une boîte ouverte, a montré le lendemain une teneur en humidité s'élevant à 5 pour 100. Plus les morceaux sont grands, plus ils absorbent d'humidité de l'air. Même gardé dans des barils dans un bâtiment relativement sec, l'amidon absorbe à la longue de 10 à 15 pour 100 d'humidité, et son poids se trouve augmenté en conséquence.

Bien des fabricants utilisent cette propriété de l'amidon comme une source de revenus illégale.

Le fabricant le mieux outillé n'obtient jamais plus de 28 livres d'amidon par bushel de maïs de 56 livres, soit 50 pour 100.

Comme il a été mentionné plus haut, il est très important de séparer aussi bien que possible, au début du traitement du maïs, l'huile et les éléments minéraux des grains afin de rendre l'amidon plus pur et d'utiliser comme sous-produits de la fabrication quelques-unes des substances qui ont une valeur commerciale. Mes expériences personnelles, aussi bien que celles des autres chimistes engagés à la fabrication de l'amidon, ont prouvé qu'en général, on ne peut utiliser comme nourriture pour les cochons que 13.7 livres de substances rejetées par bushel de 56 livres de maïs. Un bushel de maïs fournit :

Amidon	28.000 livres.
Substances résiduelles employées comme nourriture	13.700 —
Son (employé pour la clarification des liquides)	0.728 —
Eau contenue primitivement dans le maïs	5.626 —
	48.054 livres.
Pertes	7.946 —
TOTAL	56.000 livres.

Les nombres ci-dessus montrent une perte de 8 livres subie par les éléments solides du maïs, perte qui se répartit entre ceux-ci comme il suit :

Les 13.7 livres de substances *sèches*, employées comme nourriture, contiennent en réalité, à l'issue de l'opération, de 62 à 80 pour 100 d'humidité. En prenant le nombre 62.27 pour 100, obtenu dans différentes analyses, comme teneur moyenne en eau des substances résultant de l'opération, on trouve que les 13.7 livres de « nourriture sèche » représentent 35 livres de substances résiduelles par bushel de maïs de 56 livres.

Le tableau suivant montre la répartition de la perte entre les éléments du maïs, calculée pour 2,375 bushels de 56 livres (puissance de production journalière d'une fabrique d'amidon connue de l'auteur).

	MAÏS POUR 100.	MAÏS EN LIVRES. 2,775 bushels à 56 livr. = 155,400 livres — 2,000 livres d'ordure = 153,400 livres.	NOURRITURE POUR 100.	NOURRITURE EN LIVRES.	PERTE TOTALE en livres.
Eau	10.04	15,401.5	62.27	62,510	2,031.3
Cendre	1.52	2,331.5	0.27	300	2,031.5
Huile	5.20	7,977.0	1.31	1,305	6,672.0
Hydrocarbures (1)	70.69	108,438.5	28.90	29,045	1,693.5
Fibre	2.09	3,206.0	1.58	1,610	1,596.0
Albuminoïdes	10.46	16,045.5	5.67	5,730	10.315,5
TOTAL	100.00	153,400.0	100.00	100,500	22,308.5
(1) Amidon	50	77,000	Trace.	Trace.	Trace.

Par ce tableau, on peut se faire une idée de la perte de substances solides autres que l'amidon dans une fabrique d'amidon de grande dimension, perte causée entièrement par l'écoulement des eaux résultant des différentes opérations auxquelles donne lieu la fabrication de l'amidon. On voit que la perte de substance azotée seule s'élève journellement à plus de 10,000 livres dans la fabrique de ma connaissance.

Cette substance précieuse pourrait être facilement recouvrée et utilisée à l'état brut comme une source d'ammoniaque, etc. Il y a quelques années, l'auteur a bien tenté d'intéresser dans cette voie les fabricants d'amidon, ayant reçu les plus brillantes offres de la part de fabricants d'engrais artificiels. Mais tel est le manque de connaissances techniques et d'intelligence chez les fabricants d'amidon, qu'ils aiment mieux laisser écouler à l'égout : albuminoïdes, huiles, — tout ce qui n'est pas amidon, — que de se départir de la routine.

Propriétés chimiques et optiques de l'amidon.

Suivant le « Watts' Dictionnary of Chemy », l'amidon est une poudre blanche, composée quelquefois d'une masse amorphe, mais plus souvent de petits grains reconnaissables au microscope. Ces grains ont un diamètre qui varie de 0.185 à 0.002 millimètres (Payen) et une différente forme, et contiennent un noyau excentrique entouré de couches concentriques. Ces enveloppes croissent par le dépôt successif de nouvelles couches qui, n'étant pas dans toute leur étendue d'une épaisseur égale, rendent la forme des grains irrégulière.

Les grains d'amidon de maïs sont d'un diamètre de 30 millimètres et ont une pesanteur spécifique de 1.5 à la température ordinaire. L'amidon de qualité inférieure offre une cassure d'une nuance dorée ou jaune, ce qui indique la présence du gluten. On

croyait un temps que cette nuance est particulière à l'amidon fabriqué avec le maïs. Mais la science ne tarda pas à dissiper cette erreur.

Quant à la composition de l'amidon, il est hors de doute que sa formule empirique est $C^6H^{10}O^5$ ou $x\,C^6H^{10}O^5$, comme l'a démontré M. Salomon dans son remarquable travail sur l'amidon (1).

Amidon commercial.

L'expérience a démontré qu'on peut tirer du maïs trois *degrés* d'amidon qui ne diffèrent entre eux que par l'état de leur pureté, et qui sont lancés dans le commerce sous différents noms et marques.

Suivant les conditions de sa dessiccation, l'amidon retiré des fours contient les proportions suivantes de matière sèche :

	Matière sèche. — Pour 100.
Amidon desséché à 100° dans le vide (complètement sec)........	100
Amidon desséché à 15.5° dans le vide (contient 10 pour 100 H^2O) .	90
Amidon desséché à 20° dans l'air contenant 0.6 pour 100 H^2O....	81.2
Amidon desséché dans l'air saturé d'humidité..................	64.3

M. le docteur Muspratt dit : « Lorsque l'amidon, desséché dans l'air humide pendant plusieurs jours, est exposé à l'atmosphère sèche, il perd une certaine quantité d'eau, et sa teneur en humidité se réduit à 18 pour 100 ».

Les analyses suivantes montrent l'action de l'air atmosphérique sur la teneur de l'amidon en humidité. N° 1 réprésente un échantillon de « maïsène (amidon de maïs pur » tel qu'il a été retiré du four et placé dans le dessiccateur après avoir été pesé. N° 2 est un échantillon de même amidon pris dans une boîte où il a été emballé pour être expédié comme produit commercial :

	N° 1.	N° 2.
Amidon..............................	98.5	90.6067
Fibre................................	0	0
Cendre (2)...........................	0.3	0.9758
Eau..................................	1.2	9.1175
	100.0	100.0000

Les nombres ci-dessus représentent la composition d'un très haut « degré » d'amidon, le plus haut qui puisse être obtenu commercialement.

Plus l'amidon est exposé à l'air, plus il absorbe d'humidité et peut certainement atteindre la proportion indiquée par Muspratt.

Certains fabricants d'amidon, aux Etats-Unis, prétendent que leur produit contient 99.8 pour 100 d'amidon chimiquement pur. Même en supposant qu'il a été desséché dans le vide à 100° centigrades, il contient toujours jusqu'à 0.5 pour 100 de cendre, sans parler de la quantité d'humidité qu'il doit absorber de l'air et qui n'est pas petite.

Je reviendrai sur cette importante industrie dans un autre rapport « sur la composition des différents amidons commerciaux de l'Amérique. » J. E.

---

(1) *Journ. für praktische Chemie*, 1883, p. 28.
(2) Principalement les phosphates des grains.

ESSAI CHIMIQUE DES TISSUS

(*Technik*, journal russe, t. 9, n° 123.)

En pratique, on essaye d'ordinaire les tissus en en tirant des fibres et en les faisant brûler; dans le cas où le tissu contient de la laine ou de la soie, la fibre tirée se tord en brûlant et laisse échapper une odeur de corne brûlée.

Grâce à la solubilité des fibres animales dans des alcalis concentrés, on a un autre moyen de les distinguer des fibres végétales qui ne se dissolvent pas dans ces réagents. Cette méthode est employée même à présent pour déterminer sommairement la laine en présence des fibres végétales.

Les acides minéraux ou les sels acides peuvent aussi servir à distinguer les fibres animales des fibres végétales; les premières ne s'altèrent pas sous l'action de ces réagents, tandis que les dernières se carbonisent graduellement.

Analogues avec les substances glutenées, les fibres animales se colorent par l'acide azotique en jaune clair. Chauffées dans le réactif Millon (azotate mercurique et mercureux), elles deviennent rouges. Les mêmes phénomènes ne se produisent pas avec les fibres végétales.

Les fibres végétales (cellulose), aussi bien que la soie, se dissolvent facilement dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, et les premières peuvent être précipitées par nombre de sels, par le sucre ou la gomme. La soie ne peut être séparée qu'à l'aide des acides faibles.

Suivant Peligot, on peut obtenir une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, — solution qui réagit très bien sur les tissus, — en dissolvant dans une petite quantité d'ammoniaque, sous l'accès de l'air, du cuivre en limailles ou de la poudre de cuivre obtenue à l'aide de l'électrolyse.

L'acide azotique, sans attaquer apparemment les fibres végétales, dissout au bout d'un certain temps la soie et colore la laine en jaune. D'après Schlossberger, la solution ammoniacale de protoxyde de nickel dissout très facilement la soie sans attaquer le coton.

La laine contenant toujours du soufre, on peut la reconnaître comme il suit : l'hydrate d'oxyde de plomb dissous dans de la potasse ou de la soude caustique devient noir aussitôt qu'il est mis en présence de la laine. Il va sans dire que cette réaction n'est bonne que pour le cas où le tissu ne contient pas, à côté de la laine, une quantité notable de soie soufrée.

Libermann a proposé une réaction très sensible pour distinguer les fibres végétales à côté des fibres animales. Dans ce but, on prépare une solution aqueuse saturée de fuchsine (chlorhydrate de rosaniline) et on y ajoute par gouttes de la potasse caustique jusqu'à ce que la solution devienne incolore. On filtre et on emploie la portion filtrée incolore pour l'essai des tissus. On submerge le tissu pendant quelques instants dans le liquide, et, après l'avoir retiré, on lave à grande eau. A la suite de ce traitement, la laine du tissu se colore en rouge, tandis que les fibres de coton restent tout à fait incolores. Les fibres de soie se comportent avec ce réagent de même que la laine.

Persoz a fait l'observation que la soie se dissout très facilement à chaud dans une solution de chlorure de zinc à 60° Baumé. En se basant sur cette observation, il a proposé une méthode pour déterminer quantitativement les différentes fibres dans un tissu mixte (1). M. Remont l'a plus tard développée (2).

On fait bouillir trois échantillons de tissu (à 2 livres chacun) dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 3 pour 100, afin de séparer l'apprêt, après quoi on les

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 459, mars 1880, p. 385.
(2) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, 1881, 4e série, t. 4, p. 135.

lave et on exprime avec soin. Si on a affaire à un tissu coloré, on remarque que, par cette opération, le coton perd bien vite sa coloration, la laine se décolore plus lentement et la soie ne se décolore que très difficilement.

Deux des échantillons ainsi épurés sont submergés dans une solution bouillante de chlorure de zinc contenant, pour 850 parties d'eau, 1000 parties de chlorure de zinc et 40 parties d'oxyde de zinc. On lave dans de l'eau pure et on fait sécher. La différence de poids avant et après le traitement des échantillons par le chlorure indique la quantité de soie qui se trouve dans le tissu.

En chauffant le troisième échantillon dans 60 à 80 centimètres cubes de soude caustique (densité $= 1.02$), pendant 15 minutes, à 100° centigrades, en lavant et faisant sécher, on détermine, par la différence de poids avant et après le traitement, la quantité de laine contenue dans le tissu.

Dans son travail sur « la structure et l'essai des soies », Höhnel donne une autre méthode pour déterminer qualitativement et quantitativement les différentes fibres. La véritable soie de mûrier se comporte tout à fait autrement avec une solution d'acide chromique que les espèces de soie moins pures. Si l'on submerge de la soie pure dans une solution d'acide chromique saturée à froid et diluée ensuite avec son volume d'eau (c'est-à-dire dans une solution à moitié saturée) et qu'on fasse bouillir pendant une minute, la soie se dissout complètement. Dans les mêmes conditions, les autres espèces de soie restent apparemment inaltérées, même après ébullition pendant 2 à 3 minutes. La laine se comporte avec cette solution comme la soie de mûrier. Différentes espèces de soie se comportent aussi différemment avec une solution bouillante et modérément concentrée de potasse caustique dans laquelle la véritable soie s'altère plus rapidement que les soies adultérées.

Pour séparer la laine de la soie de mûrier, la meilleure méthode consiste à traiter le tissu par l'acide chlorhydrique bouillant dans lequel la soie se dissout rapidement et la laine se boursoufle, mais ne se dissout pas. Cette méthode peut aussi servir pour déterminer quantitativement les éléments constitutifs des tissus.

Pour distinguer la laine des soies adultérées, on peut se servir de la solution à moitié saturée d'acide chromique que nous avons décrite plus haut. Par l'échauffement dans cette solution, la laine se dissout très rapidement, tandis que les soies adultérées se montrent plus récalcitrantes à la dissolution. On peut distinguer, par exemple, un mélange de coton, de laine, de véritable soie et de soie Jamamaï par la méthode suivante :

En faisant bouillir ce mélange dans de l'acide chlorhydrique, la soie se dissout au bout d'une demi-minute. En faisant bouillir pendant deux minutes dans de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient la dissolution de la soie Jamamaï. Dans le résidu, on dissout la laine par la potasse caustique, et le coton reste inaltéré.

Ainsi que l'on sait, la cellulose, traitée par les acides, se transforme en partie en sucre. En se basant sur ce fait et sur la propriété qu'ont différents sucres de donner, avec le naphtol ou le tymol et l'acide sulfurique, de belles colorations, Molisch a trouvé une nouvelle méthode pour distinguer les fibres végétales des fibres animales, méthode qui ne laisse rien à désirer comme précision. Pour éviter toute erreur, l'échantillon essayé doit être bouilli d'abord à plusieurs reprises avec de l'eau, étant donné qu'on emploie souvent comme apprêt pour quelques tissus la gomme, l'infusion de *Plantago psyllium* ou le sucre, substances qui donnent, avec le naphtol et l'acide sulfurique, la réaction de coloration. S'il s'agit d'essayer une laine, il faut aussi faire attention à ce qu'elle ne contienne pas des poux ou du glouteron. On procède ensuite comme il suit :

On place dans un tube à essais 0 gr. 01 environ de fibres bien bouillies et lavées à grande eau, on ajoute 1 centimètre cube d'eau et plusieurs gouttes de solution alcoolique de naphtol à 15 à 20 pour 100, et le liquide obtenu est additionné de son volume d'acide sulfurique concentré. Si l'échantillon contient des fibres végétales, celles-ci se dissolvent rapidement et le liquide prend une coloration violet foncé, étant agité. Si, au contraire, les fibres sont de provenance animale, le liquide se colore en jaune plus ou moins

intense, allant jusqu'au brun rouge. Si l'on emploie le tymol à la place du naphtol, on obtient, dans les mêmes conditions, une coloration qui tient le milieu entre le cinabre et le carmin. La soie se comporte avec ces réagents comme les fibres animales.

Il est à remarquer que les matières colorantes n'empêchent en rien cette réaction, et le résultat sera toujours le même, qu'on essaye des fibres ou des tissus teints ou non teints. En notant, au cours de la réaction, la solubilité des différentes fibres dans l'acide sulfurique, on peut se rendre compte des caractères des fibres qui se trouvent dans le tissu.

Si, par exemple, la coloration ne se produit pas, ce qui prouve que le tissu est composé de fibres animales seulement, la solubilité de celles-ci indique leur provenance; la soie notamment se dissout très rapidement et complètement, tandis que la laine ne se dissout point. Si la coloration a lieu et si les fibres se dissolvent complètement, ceci prouve que le tissu est de provenance végétale et peut contenir, en outre, des fibres de soie. Une coloration accompagnée d'une dissolution incomplète des fibres indique que le tissu contient de la laine à côté des fibres végétales.

Bien que ces réactions soient très simples, elles ne peuvent pas, à elles seules, suffire pour l'essai des tissus, et ne doivent être employées que concurremment avec les autres méthodes que nous avons décrites.

En terminant, il reste encore à mentionner que, d'après les observations de A. Lidoff, la soie brute se dissout rapidement dans l'acide oxalique fondu; la cellulose ne se dissout que lentement et la laine ne se dissout point.

SUR LA DISTRIBUTION DE L'ORGANISME NITRIFIANT DANS LE SOL

Par M. R. Warrington.

(*Journal of the Chemical Society*, n° 291, février 1887.)

Dans une communication antérieure (1), quelques données étaient rapportées sur les expériences faites à Rothamsted, en 1883 et 1884, en vue de constater jusqu'à quelle profondeur la présence de l'organisme nitrifiant pouvait être découverte dans le sol. Les essais étaient confinés à un seul champ dépendant de la ferme Agdell et ayant un sous-sol argileux raide. Des portions de sol étaient enlevées, avec toutes les précautions nécessaires, à la pente d'une fosse et placées dans des solutions stérilisées d'urine (4 centimètres cubes par litre) contenant une petite quantité de carbonate de chaux. L'occurrence ultérieure de la nitrification dans une solution était censée prouver que le sol introduit renfermait des organismes nitrifiants. La conclusion tirée de trois séries d'expériences comprenant 28 essais opérés de cette façon, fut que « dans notre sol argileux, l'organisme nitrifiant n'est pas également distribué à une profondeur qui excède de beaucoup 9 pouces au-dessous de la surface. On peut admettre que, jusqu'à la profondeur de 18 pouces, ou peut-être un peu plus profondément, ces organismes sont plus ou moins épars. A une profondeur de 2 à 8 pieds, leur existence dans le sol argileux n'est pas démontrée d'une façon concluante.

Il est pourtant probable que l'organisme nitrifiant peut se rencontrer dans les canaux naturels qui pénètrent le sous-sol plus profondément que l'argile solide. Dans le cas de sol sablonneux, on peut présumer que l'organisme se trouve à des profondeurs plus considérables que dans l'argile. »

Une nouvelle recherche fut faite par moi sur la même matière en 1885 et 1886. En

---

(1) *Journal of the chemical Society*, Trans., 1884, p. 645, et traduit dans le *Moniteur scientifique*, février 1885, 517e livr., p. 115.

outre du champ mentionné plus haut, un autre champ (Great Hoos) ayant un sous-sol argileux fut l'objet des expériences. En tout, six séries d'expériences furent opérées, comprenant 69 essais. La méthode employée était la même que dans les expériences antérieures avec cette différence que, dans les nouvelles expériences, une plus grande quantité de sol (0.2 gramme environ) était introduite dans les solutions, et que celles-ci contenaient du gypse en dehors de l'urine et du carbonate de chaux employés précédemment. Le gypse était employé en conséquence des résultats obtenus dans une autre recherche (1) qui avait montré que la présence du gypse favorise notablement la nitrification dans les solutions d'urine. Les solutions additionnées de sol étaient gardées dans une armoire obscure dont la température était celle de l'air ambiant.

Les premières expériences étaient faites avec des sols pris au champ de Great Hoos dans lequel des fosses furent creusées en juillet et août 1885, pour tirer des échantillons. Dans ce champ, il n'existe pas de limite marquée entre le sol de surface et le sous-sol. Le dernier est argileux et quelquefois sablonneux. L'été précédent était très sec, c'est pourquoi le sol était sec et désagrégé vers la surface.

Sol du lot de jachère, champ de Great Hoos, pris le 1er *août* 1885.

Ce sol appartenait à un lot de terre alternativement cultivé en froment et laissé en jachère. En 1886, il était en jachère. Les profondeurs auxquelles le sol fut pris sont notées dans le tableau ci-après. Des canaux percés par les vers de terre, allaient jusqu'à la profondeur de 2 pieds. Le sous-sol était argileux jusqu'à la profondeur de 2 à 3 pieds; mais à partir de la profondeur de 4, 6 à 8 pieds, il était sablonneux.

Sol du lot de luzerne blanche, champ de Great Hoos, pris le 4 août 1885.

Sur ce lot de terre, engraissé par la cendre seule, la luzerne blanche était cultivée pendant plusieurs années. Les racines de la luzerne furent trouvées à une profondeur de 3 pieds. Vers la surface, le sol était très sec. Le sous-sol était composé d'argile et de sable très inégalement distribués.

Sol du lot de luzerne de Bokhara, champ de Great Hoos, pris le 4 août 1885.

La luzerne de Bokhara était cultivée pendant plusieurs années sur ce sol engraissé comme le précédent. Deux échantillons seulement de sol furent pris. Tous les deux provenaient d'une couche de craie dure, épaisse de 7 pieds, et entremêlée d'une petite quantité d'argile brune.

Sol du lot de luzerne, champ de Great Hoos, pris le 14 août 1885.

Ce sol était semblable aux deux précédents. Il était sec et désintégré vers la surface. Le sol de surface était plein de cavités; à une profondeur de 16 pouces, il était poreux. Des vers de terre se rencontraient encore à une profondeur de 4 pieds. Les racines de la luzerne descendaient jusqu'à une profondeur de 6 pieds, mais ne pénétraient pas la craie. La craie se trouvait à une profondeur de 6 pieds.

Les deux échantillons pris à la profondeur de 8 pieds provenaient de la craie. Tous les échantillons pris étaient choisis aux endroits avoisinant les racines de la luzerne.

Il est à noter qu'un fort vent soufflait le jour où les échantillons furent pris; et le sol de surface étant très sec, il y avait lieu de craindre que la poussière n'entrât dans les solutions stérilisées, quand les bouteilles étaient débouchées pour y introduire le sol. Un

---

(1) *Journal of the chemical Society*, Trans., 1885, p. 758.

écran fut placé pour protéger les bouteilles contre le vent et la poussière. Mais il est impossible d'affirmer si cette protection fut efficace.

Les solutions d'urine additionnées de sol étaient essayées de temps en temps par la diphénylamine pour déterminer si la nitrification avait commencé : les résultats sont réunis dans le tableau suivant.

Les solutions dans lesquelles la quantité d'acide nitrique était « considérable », n'étaient plus essayées ultérieurement. Les échantillons marqués par la lettre C provenaient de la craie.

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine additionnées de gypse et fertilisées, le 1er août 1885, avec du sol (lot de jachère, champ de Great Hoos) pris aux différentes profondeurs.

PROFONDEUR A LAQUELLE LE SOL FUT PRIS.	LE 24 AOUT (23 jours après la fertilisation).	LE 22 SEPTEMBRE (52 jours après la fertilisation).	LE 29 MARS (240 jours après la fertilisation).
9 pouces	Quantité appréciable.	Grande quantité.	—
16 — (a)	Nul.	Quantité considérable.	—
16 — (b)	Nul.	Quantité considérable.	—
2 pieds (a)	Nul.	Quantité considérable.	—
2 — (b)	Nul.	Quantité considérable.	—
3 — (a)	Nul.	Nul.	Grande quantité.
3 — (b)	Nul.	Nul.	Nul.
4 — (a)	Nul.	Nul.	Nul.
4 — (b)	Nul.	Quantité considérable.	—
6 — (a)	Nul.	Nul.	Nul.
6 — (b)	Nul.	Nul.	Nul.
8 — (a)	Nul.	Nul.	Nul.
8 — (b)	Nul.	Nul.	Nul.

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine additionnées de gypse et fertilisées, le 4 août 1885, avec du sol (lot de luzerne blanche, champ de Great Hoos) pris aux différentes profondeurs.

PROFONDEUR A LAQUELLE LE SOL FUT PRIS.	LE 24 AOUT (20 jours après la fertilisation).	LE 22 SEPTEMBRE (49 jours après la fertilisation).	LE 29 MARS 237 jours après la fertilisation).
9 pouces	Quantité modérée.	—	—
16 — (a)	Nul.	Quantité considérable.	—
16 — (b)	Nul.	Quantité considérable.	—
2 pieds (a)	Nul.	Quantité considérable.	—
2 — (b)	Nul.	Trace.	Grande quantité.
3 — (a)	Nul.	Quantité considérable.	—
3 — (b)	Nul.	Nul.	Grande quantité.
4 — (a)	Nul.	Nul.	Quantité appréciable.
4 — (b)	Nul.	Nul.	Nul.
6 — (a)	Nul.	Nul.	Nul.
6 — (b)	Nul.	Quantité considérable.	—
8 — (a)	Nul.	Nul.	Nul.
8 — (b)	Nul.	Nul.	Nul.

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine additionnées de gypse et fertilisées, le 4 août 1885, avec du sol (lot de luzerne de Bakhara, champ de Great Hoos).

PROFONDEUR A LAQUELLE LE SOL FUT PRIS.	LE 23 SEPTEMBRE (123 jours après la fertilisation).	LE 29 MARS (237 jours après la fertilisation).
7 pieds (a) C.	Nul.	Nul.
7 pieds (b) C.	Nul.	Nul.

Les résultats fournis par ces expériences différaient à plusieurs égards de ceux obtenus antérieurement. La nitrification a été beaucoup plus rapide dans les cas où elle était survenue.

Le sol pris à des profondeurs considérables a été trouvé, dans plusieurs cas, capable de provoquer la nitrification.

Le sol du lot de jachère pris aux différentes profondeurs, allant de la surface jusqu'à 2 pieds, a été efficace dans tous les cas sans exception ; un échantillon provenant de la profondeur de 3 pieds et un autre provenant de la profondeur de 4 pieds ont aussi produit la nitrification. Le sol du lot de luzerne blanche pris aux différentes profondeurs, allant de la surface jusqu'à 3 pieds, a été efficace dans tous les cas sans exception; ont aussi produit la nitrification : un échantillon pris à la profondeur de 3 pieds et un autre pris à la profondeur de 6 pieds. Le sol du lot de luzerne a été plus efficace encore, comme le montre le tableau suivant :

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine, additionnées de gypse et fertilisées, le 14 août 1885, avec du sol (lot de luzerne, champ de Great Hoos).

PROFONDEUR A LAQUELLE LE SOL FUT PRIS.	LE 22 SEPTEMBRE (39 jours après la fertilisation).	LE 25 MARS (223 jours après la fertilisation.)
9 pouces	Quantité considérable.	—
16 — (a)	Nul.	Grande quantité.
16 — (b)	Quantité considérable.	—
16 — (c)	Quantité appréciable.	Grande quantité.
2 pieds (a)	Nul.	Grande quantité.
2 — (b)	Nul.	Grande quantité.
2 — (c)	Quantité considérable.	—
3 — (a)	Quantité considérable.	—
3 — (b)	Nul.	Grande quantité.
3 — (c)	Nul.	Grande quantité.
4 — (a)	Nul.	Grande quantité.
4 — (b)	Nul.	Grande quantité.
4 — (c)	Nul.	Grande quantité.
6 — (a)	Quantité considérable.	—
6 — (b) C.	Nul.	Nul.
8 — (a) C.	Nul.	Nul.
8 — (b) C.	Nul.	Nul.

Il était incertain si la puissance nitrifiante inattendue, manifestée par ces sous-sols, était due au caractère plus favorable des solutions dans lesquelles ceux-ci avaient été placés, ou si cette puissance résultait simplement de la contamination des solutions par la poussière, l'introduction des échantillons essayés de sol ayant été effectuée par un temps très sec et venteux, et en plein champ. Il a donc été décidé de répéter l'expérience dans des conditions plus favorables.

En printemps de 1886, le sol du champ d'Agdell et celui du champ de Great Hoos ont été soumis de nouveau à des essais. Les solutions dans lesquelles les échantillons de sol étaient placés, consistaient, comme précédemment, dans de l'urine diluée, additionnée de gypse.

Sol du lot de luzerne rouge, champ d'Agdell, pris le 16 *avril* 1886.

La fosse fut creusée dans la partie non encore expérimentée du champ. La luzerne rouge avait été semée l'année précédente, mais la récolte n'était pas encore mûre au temps des expériences. Des racines se rencontraient à une profondeur de 27 pouces. Le sol de surface mesurait de 6 à 8 pouces de profondeur et était distinctement divisé du sous-sol. Celui-ci était argileux. Les échantillons étaient prélevés par une journée pluvieuse.

Sol du lot de jachère, champ de Great Hoos, pris le 7 *mai* 1886.

Ce sol fut pris dans une partie non encore expérimentée du même lot qui avait été examiné en 1885. Le sous-sol était composé, jusqu'à la profondeur de 2 pieds, d'une argile friable; plus profondément, il était plus ferme. Une couche de craie coupait un côté de la fosse. Pendant la prise des échantillons, le temps était beau et calme.

Les tableaux suivants montrent les résultats de ces expériences:

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine, additionnées de gypse et fertilisées, le 16 *avril* 1886, *avec du sol (lot de luzerne rouge, champ d'Agdell) pris aux différentes profondeurs.*

PROFONDEUR à laquelle LE SOL FUT PRIS.	LE 28 MAI (42 jours après la fertilisation).	LE 28 JUIN (73 jours après la fertilisation).	LE 3 AOUT (109 jours après la fertilisation).	LE 20 NOVEMBRE (218 jours après la fertilisation).
6 pouces.....	Quantité considérable.	Grande quantité.	—	—
12 —	Appréciable.	Grande quantité.	—	—
18 — (a)...	Nul.	Quantité considérable.	Grande quantité.	—
18 — (b)...	Appréciable.	Grande quantité.	—	—
27 — (a)...	Trace.	Grande quantité.	—	—
27 — (b)...	Trace.	Grande quantité.	—	—
3 pieds (a)...	Nul.	Quantité considérable.	Grande quantité.	—
3 — (b)...	Nul.	Quantité considérable.	Grande quantité.	—
4 — (a)...	Nul.	Nul.	Quantité appréciable.	Quantité considérable.
4 — (b)...	Nul.	Quantité appréciable.	Quantité considérable.	Grande quantité.
6 — (a)...	Nul.	Nul.	Quantité appréciable.	Grande quantité.
6 — (b)...	Nul.	Nul.	Nul.	Grande quantité.

Acide nitrique ou nitreux produit dans des solutions diluées d'urine, additionnées de gypse et fertilisées, le 7 mai 1886, avec du sol (lot de jachère, champ de Great Hoos) pris aux différentes profondeurs.

PROFONDEUR à laquelle LE SOL FUT PRIS.	LE 11 JUIN. (35 jours après la fertilisation).	LE 14 JUILLET (68 jours après la fertilisation).	LE 16 AOUT (101 jours après la fertilisation).	LE 20 NOVEMBRE (197 jours après la fertilisation).
9 pouces......	Grande quantité.	—	—	—
16 — (a)....	Quantité appréciable.	Grande quantité.	—	—
16 — (b)....	Traces.	Grande quantité.	—	—
2 pieds (a)....	Quantité considérable.	Grande quantité.	—	—
2 — (b)....	Grande quantité.	—	—	—
3 — (a)....	Quantité considérable.	Grande quantité.	—	—
3 — (b)....	Nul.	Nul.	Grande quantité.	Grande quantité.
4 — (a)....	Nul.	Nul.	Nul.	Nul.
4 — (b)....	Nul.	Nul.	Nul.	Nul.
5 — (a) C..	Nul.	Nul.	Nul.	Nul.
5 — (b)....	Nul.	Nul.	Quantité appréciable.	Grande quantité.
6 pieds.......	—	Grande quantité.	—	—

Il est évident que ces expériences effectuées dans des conditions plus favorables, quant à l'accès aux liquides de la poussière provenant du sol, confirment les résultats de l'année précédente et fournissent une preuve en faveur de la distribution de l'organisme nitrifiant dans le sous-sol à des profondeurs considérables. En disposant toutes les 69 expériences selon la profondeur à laquelle le sol était pris pour chaque expérience, nous obtenons les résultats suivants (la profondeur de 27 pouces est comptée pour 2 pieds) :

PROFONDEUR.	NOMBRE D'EXPÉRIENCES.	NOMBRE DE SOLUTIONS dans lesquelles la nitrification s'était produite.	NOMBRE D'EXPÉRIENCES RÉUSSIES pour 10 expériences effectuées. Sans craie.	Avec craie.
Moins de 2 pieds................	17	17	10.0	10.0
2 pieds........................	11	11	10.0	10.0
3 —	11	10	9.1	9.1
4 —	11	7	6.4	6.4
5 —	2	1	5.0	10.0 (1)
6 —	9	4	4.0	5.0
7 —	2	0	0.0	—
8 —	6	0	0.0	0.0

(1) Ce résultat représente une seule expérience.

On voit que, jusqu'à une profondeur de 2 pieds de la surface du sol, tous les échantillons de sol ont produit une nitrification dans les solutions d'urine. Des échantillons pris à la profondeur de 3 pieds, un seul n'a pas produit de nitrification. A mesure que les profondeurs, auxquelles les échantillons de sol étaient pris, deviennent plus grandes, la nitrification échoue plus fréquemment. A la profondeur de 7 et 8 pieds, le sol semble être tout à fait dépourvu de puissance nitrifiante.

A quelle cause faut-il attribuer ce fait que, dans ces expériences, les échantillons de sol ont produit la nitrification, tandis que, dans les expériences précédentes, les échan-

tillons provenant de la même profondeur et du même champ ont complètement échoué? La seule explication qui s'offre est la présence du gypse dans les solutions d'urine employées dans les expériences de la dernière année. Cette explication est probablement suffisante. Il a été prouvé amplement par d'autres expériences que la nitrification ne commence pas, si l'alcalinité de la solution ammoniacale excède 400 d'azote pour 1,000,000, et qu'une alcalinité bien au-dessous de cette proportion retarde considérablement le commencement de la nitrification et peut même supprimer celle-ci, si le nombre d'organismes nitrifiants présents dans la solution n'est pas assez grand. Il est presque certain que la quantité de carbonate d'ammonium produite dans une solution d'urine à 0.4 pour 100 est très peu considérable et ne suffit pas pour prévenir la nitrification, si l'organisme nitrifiant introduit dans la solution est bien vigoureux.

Mais on est bien fondé d'admettre que les organismes qui se trouvent dans le sous-sol argileux, plusieurs pieds au-dessous de la surface, n'abondent pas et ne sont pas vigoureux. Ils ne sont pas, par conséquent, susceptibles de se développer dans une solution d'urine franchement alcaline. L'addition de gypse à la solution, en neutralisant tout excès d'alcali, aplanit tout obstacle qui s'oppose au développement d'un faible organisme.

Le fait que l'organisme nitrifiant qui se trouve dans les sous-sols est d'une puissance relativement faible, est prouvé par la plus longue durée de temps qu'un sous-sol met à produire la nitrification dans une solution, relativement avec le sol de surface. D'après les résultats de ces expériences, il n'est pas possible de donner le temps moyen que les sous-sols provenant de différentes profondeurs exigent pour commencer la nitrification, attendu que les conditions différaient trop dans chaque série d'expériences quant à la température et à la fréquence des observations. Mais on en peut conclure à l'ordre de priorité, si l'on donne des valeurs numériques aux quantités d'acide nitrique trouvées aux différentes dates du commencement de la nitrification. C'est ainsi qu'en donnant la valeur 1 à la « quantité considérable » d'acide nitrique trouvée au *premier* examen de la solution, la valeur 2 à la « quantité appréciable » et la valeur 3 aux « traces »; en donnant la valeur 4 à la « quantité considérable » d'acide nitrique marquant le commencement de la nitrification au *second* examen, la valeur 5 à la « quantité appréciable » et la valeur 6 aux « traces », et en procédant dans le même ordre pour les données du *troisième* examen, nous pouvons obtenir finalement l'ordre moyen de priorité dans le commencement de la nitrification produite par différents sous-sols (1).

PROFONDEUR DU SOL.	9 POUCES.	16 POUCES.	2 PIEDS.	3 PIEDS.	4 PIEDS.	5 ET 6 PIEDS.
Nombre de solutions dans lesquelles la nitrification s'était produite ...	6	11	11	10	7	5
Ordre moyen de priorité dans la nitrification....................	1.33	2.36	3.73	4.90	6.57	5

On remarque un écart considérable entre l'activité du sol provenant de la profondeur de 9 pouces et l'activité du sol provenant de la profondeur de 16 pouces. Au-dessous de cette profondeur, l'activité du sol commence à diminuer graduellement.

Le résultat général de ces expériences indique donc que, bien que l'organisme nitrifiant puisse se trouver dans un sous-sol argileux à une profondeur considérable, il ne se rencontre qu'en petit nombre et à l'état affaibli.

Serait-il permis d'en tirer la conclusion que la nitrification a lieu à toutes les profon-

(1) Les sols provenant des profondeurs de 6 et 12 pouces ont été pris pour des sols de 9 pouces; ceux de 18 pouces pour 16; ceux de 27 pouces, pour 2 pieds.

deurs du sous-sol où vient à se trouver l'organisme nitrifiant? Je suis d'avis que, pratiquement, la nitrification est confinée au sol de surface et ne se produit que très rarement et en petites proportions dans les sous-sols argileux qui se trouvent 2 ou 3 pieds au-dessous de la surface. Toutes les conditions qui favorisent la nitrification sont réunies dans le sol de surface à un degré beaucoup plus haut que dans le sous-sol. Le sol de surface est pour la plupart beaucoup plus riche en matière azotée susceptible de nitrification que le sous-sol.

Il en est de même de l'oxygène nécessaire à la réaction. En fait, l'obstacle principal qui s'oppose à la nitrification dans un sous-sol argileux est l'impossibilité d'obtenir une circulation suffisante de l'air à une profondeur considérable.

Les quantités d'acide nitrique produites annuellement par les trois masses de sol formant les canaux de drainage à Rothamsted ne plaident pas en faveur de la supposition qu'une grande quantité d'acide se forme dans le sous-sol. Ces masses constituaient primitivement des portions d'un champ labourable; elles ont été isolées sans avoir été désintégrées. La quantité d'azote à l'état d'acide nitrique, trouvée annuellement dans les eaux de drainage de ces sols, a été, en moyenne de 9 ans, la suivante :

Sol profond de 20 pouces.	40.2	livres par acre.
— 40 —	35.0	—
— 60 —	38.8	—

On voit que la quantité de nitrates formés n'augmente pas quand le sous-sol est compris dans l'expérience.

Les résultats obtenus par l'analyse des jachères aux différentes profondeurs conduisent à la même conclusion. Si, après une récolte de céréales qui a tiré les nitrates, le sol est laissé l'été prochain en simple jachère, les nitrates formés pendant cette saison se retrouvent principalement dans le sol de surface, à moins qu'une forte pluie ne soit venue à les entraîner. C'est ainsi qu'un sol de jachère du champ d'Agdell, examiné le 8 septembre 1882, a fourni les quantités suivantes d'azote à l'état de nitrates :

Jusqu'à 9 pouces de profondeur	40.1	livres par acre.
De 9 à 18 pouces.	14.3	—
De 18 à 27 pouces.	5.5	—

Il est hors de doute qu'une partie considérable de nitrates trouvés dans le sous-sol ne s'était pas formée *in situ*, mais était entraînée par les eaux de drainage et s'était répandue par diffusion.

La présence des grandes quantités de nitrates dans un sous-sol ne prouve nullement que c'est là qu'ils se sont formés. Leur apparition à cette profondeur est un résultat naturel du drainage et de la diffusion en l'absence d'une moisson capable de les tirer du sol. L'accumulation des nitrates dans le sous-sol, au-dessous du niveau ordinaire jusqu'auquel descendent les racines des moissons, peut exister sans varier considérablement d'année en année, l'addition annuelle de nitrates compensant la perte par drainage.

Les conditions qui favorisent la nitrification dans le sous-sol sont celles qui y facilitent l'accès de l'air. Un drainage artificiel, une sécheresse, la croissance d'une riche moisson déterminant une abondante évaporation de l'eau du sol, — telles sont les conditions qui, en tirant l'eau qui remplit les pores du sous-sol, permettent à l'air de le pénétrer plus ou moins profondément et rendent possible la nitrification. C'est ainsi qu'une nitrification peut se produire jusqu'à un certain point dans un sous-sol pendant les saisons plus sèches de l'année.

La matière azotée qui existe dans un sous-sol argileux est non seulement très peu considérable comme quantité, mais encore elle diffère, quant à sa composition, de la matière azotée qui se trouve dans le sol de surface. A Rothamsted, le rapport entre les quantités d'azote et de carbone dans le sol de surface d'un champ labourable est de 1 : 10, tandis que, à la profondeur de 54 pouces, ce rapport est de 1 : 6. La matière

azotée existant dans le sous-sol semble susceptible de nitrification, quand elle est placée dans des conditions appropriées.

Il y a peu de temps, MM. Lawes et Gilbert (1) publiaient quelques expériences sur la nitrifiabilité des sols et des sous-sols de Manitoba. Les sous-sols exposés au contact libre de l'air dans un vase couvert, ont fourni de l'acide nitrique, surtout après avoir reçu des organismes nitrifiants provenant du sol de surface frais.

Plusieurs expériences sur la nitrifiabilité des sous-sols argileux étaient faites en 1884. Le sol de surface (jusqu'à la profondeur de 9 pouces) et le sous-sol (à la profondeur de 18 à 27 pouces) étaient l'objet de ces expériences. 100 grammes de sol réduit en poudre étaient mêlés dans chaque cas avec le même poids de cailloux fraîchement calcinés et grossièrement concassés, et placés dans des entonnoirs formés par des bouteilles ayant leur fond enlevé. A l'aide d'un bouchon traversé par un tube, chaque entonnoir communiquait avec une bouteille qui recevait le liquide s'égouttant de l'entonnoir. La partie supérieure de l'entonnoir était prise dans une capsule de caoutchouc munie d'un tube qui contenait des fibres de coton humectés avec de l'acide sulfurique. La bouteille recevant le liquide était aussi fermée par un bouchon et munie d'un tube contenant des fibres de coton humectés avec de l'acide sulfurique. De cette façon, l'air pouvait circuler dans l'appareil sans que l'ammoniaque contenu dans l'air y pût entrer. Après avoir fait sécher les échantillons à la température de 56°, et tué probablement par cette opération l'organisme nitrifiant qui s'y trouvait, on les fertilisait en mêlant chaque échantillon avec 0 gr. 10 de sol de surface frais. Dans chaque cas, les expériences étaient faites en double : un échantillon recevait 0 gr. 5 de phosphate de potasse, 0 gr. 5 de magnésie et 0 gr. 5 de carbonate de chaux ; l'autre restait tel quel.

Placés dans les entonnoirs, les mélanges de sol étaient traités avec de l'eau exempte d'ammoniaque jusqu'à séparation complète des nitrates antérieurement formés. Ensuite les échantillons étaient abandonnés à la nitrification dans un endroit obscur. De temps en temps, les sols étaient épuisés avec de l'eau pure d'ammoniaque pour séparer les nitrates qui s'étaient formés. L'extraction s'opérait sans que le sol fût tiré de l'entonnoir. Les tableaux suivants montrent les quantités de nitrates trouvées dans les extractions successives avec l'eau.

Azote nitrique obtenu par 100 *grammes de sol et de sous-sol provenant du lot* 10 A (*champ de froment de Broadbalk*).

	SOL DE SURFACE (jusqu'à la profondeur de 7 pouces).	SOUS-SOL PROVENANT DE LA PROFONDEUR de 18 à 27 pouces.	
		Seul.	Avec des plantes incinérées.
	grammes.	grammes.	grammes.
Du 24 janvier au 9 février (16 jours)..........	0.00067	Traces.	Traces.
Du 9 février au 1er mars (21 jours)............	0.00093	0.00002	0.00022
Du 1er mars au 28 mars (28 jours)............	0.00053	0.00004	0.00061
Du 28 mars au 9 mai (42 jours)...............	0.00037	0.00050	0.00027
Du 9 mai au 12 décembre (217 jours)..........	0.00135	0.00073	0.00104
AZOTE TOTAL....................	0.00385	0.00129	0.00214
Azote nitrique pour 100 d'azote primitif........	3.8	2.4	4.0

(1) *Journal of the chemical Society*, 1885, Trans., p. 410.

Azote nitrique obtenu par 100 *grammes de sol et de sous-sol provenant du lot* 02 (*champ d'orge de Hoos*).

	SOL DE SURFACE (9 pouces).	SOUS-SOL PROVENANT DE LA PROFONDEUR de 18 à 27 pouces.	
		Seul.	Avec des plantes incinérées.
	grammes.	grammes.	grammes.
Du 18 mars au 17 avril (30 jours)............	0.00023	0.00004	0.00015
Du 17 avril au 20 mai (33 jours)............	0.00060	0.00062	0.00064
Du 20 mai au 23 décembre (216 jours).........	0.00086	0.00052	0.00063
Azote nitrique total..............	0.00169	0.00118	0.00142
Azote nitrique pour 100 d'azote primitif........	1.9	3.0	3.6

Les quantités de nitrate obtenues des sols et des sous-sols aux différentes périodes sont bien loin d'être régulières. Mais nous n'entrerons pas à cette place dans la discussion des causes de cette irrégularité, notre objet étant de montrer simplement que la matière azotée d'un sous-sol argileux est nitrifiable, et ce fait ressort incontestablement des nombres ci-dessus. La quantité de nitrate produite dans le sous-sol est, dans chaque cas, moins considérable que la quantité de nitrate dans le sol de surface; mais la proportion de l'azote primitivement contenue dans le sol et nitrifiée plus tard est à peu près la même dans les deux cas.

EXAMEN D'UN SULFATE DE QUININE COMMERCIAL CONTENANT DE LA CINCHONIDINE ET DE L'HYDROQUININE

Par M. J.-E. de Vrij.

En lisant les écrits de M. O. Hesse, je me souvenais souvent du dicton français : « La critique est aisée, mais l'art est difficile. » Ainsi, toutes les méthodes publiées de temps en temps pour éprouver la pureté du sulfate de quinine de MM. Kerner, Oudemans, Schäfer, les miennes, etc., ont subi sa critique, mais nulle n'a trouvé grâce devant lui, excepté la sienne. Comme il a donc fait preuve d'un grand talent pour la critique, j'aurais éprouvé une grande satisfaction de pouvoir prouver qu'il était également fort dans l'art, et que, par conséquent, le sulfate de quinine de la maison Jobst, à Stuttgard, fabriqué sous sa direction, avait cette *constance* de composition comme il appartient à un médicament aussi important que le sulfate de quinine. A cet effet, je priai un de mes amis, chef d'une maison de droguerie et de produits chimiques, de faire venir *directement* de la maison Jobst un kilogramme de sulfate de quinine. De ce kilogramme reçu par lui vers la fin de décembre 1886, mon ami me céda 200 grammes qui furent le sujet de mon examen.

1° *Examen optique.*

5 grammes du sulfate furent dissous dans 200 grammes d'eau. A cette dissolution, maintenue au point de l'ébullition, furent ajoutés 5 grammes de tartrate de sodium dissous dans une petite quantité d'eau chaude. Après cette addition, il y eut un moment d'inertie chimique, mais, après peu de secondes, le tartrate de quinine commençait à se

séparer en cristaux réguliers. Le lendemain ces cristaux furent recueillis sur un filtre, lavés et séchés à l'air (1). L'eau mère de ces cristaux n'éprouva plus aucun changement par l'addition d'un grand excès d'une solution concentrée de tartrate de sodium. Le tartrate obtenu fut examiné par M. Koppeschaar dans un excellent appareil de polarisation de M. Laurent, selon la méthode de M. Oudemans, en observant la concentration A dans un tube de 500 millimètres. M. Koppeschaar trouva $[\alpha]_D = -209°$. En appliquant la formule de M. Oudemans sur ce résultat, on trouve que ce tartrate contient 91,95 pour 100 de tartrate de quinine et 8,05 pour 100 de tartrate de cinchonidine.

Comme cette grande quantité apparente de cinchonidine me surprenait, je supposai la possibilité de la présence de l'hydroquinine dans ce sulfate et je résolus de tâcher de le prouver. Mais comme M. Hesse base ses critiques non seulement sur la présence de l'hydroquinine (2), mais aussi sur la présence de la quinine dans la cinchonidine séparée du sulfate de quinine, soit par le procédé de M. Schäfer, soit par les miens, il me fallait aussi séparer la cinchonidine sous une forme qui n'admet pas le moindre doute sur sa pureté.

2° *Séparation de la cinchonidine.*

100 grammes du sulfate examiné furent transformés en sulfate acide (sulfate neutre du Codex). Après avoir séparé la quinine autant que possible sous cette forme, il restait une eau mère contenant de la quinine, de la cinchonidine et de l'hydroquinine, dans le cas où ce dernier alcaloïde était réellement contenu dans le sulfate soumis à cet examen. Afin de les séparer, ces alcaloïdes furent transformés par l'addition de la quantité nécessaire d'acide sulfurique en bisulfates composés d'une molécule d'alcaloïde et de deux molécules d'acide (2 × 98). Après avoir évaporé la solution de ces bisulfates au bain-marie jusqu'à siccité, le résidu fut traité par l'alcool à 97° (3). Par ce traitement, les bisulfates de quinine et d'hydroquinine furent dissous, tandis que le bisulfate de cinchonidine restait partiellement indissous. Je dis *partiellement* parce qu'après un jour de repos à une température de 2°, il se séparait encore une quantité notable de bisulfate de cinchonidine. Par ce moyen, la majeure partie (4) de la cinchonidine fut séparée sous la forme d'un bisulfate ayant, selon M. Schäfer, la composition

$$C^{19}H^{22}N^2O, 2\,H^2SO^4 + 2\,H^2O,$$

(1) M. Koppeschaar a fait une série d'expériences qui ont prouvé que ces cristaux ne perdent pas d'eau de cristallisation à 30° centigrades.

(2) M. Hesse admet que le sulfate de quinine peut contenir quelquefois jusqu'à 8 pour 100 de sulfate d'hydroquinine, et cette admission lui sert de base pour sa critique de la méthode optique, etc. Je conçois qu'en prêchant pour sa paroisse, il ne trouve en sa qualité de fabricant de sulfate de quinine, aucun inconvénient pour faire passer pour de la quinine un alcaloïde contenant une molécule d'hydrogène de plus et ayant par conséquent une composition *différente* de celle de la vraie quinine. Je doute pourtant si la thérapeutique acceptera cette manière de voir; car si l'on tolère dans le sulfate de quinine des quantités variables d'un alcaloïde ayant une composition différente de celle de la vraie quinine, il y aura encore moins d'inconvénient de tolérer la présence de la quinidine, dont la composition est identique avec celle de la quinine, de sorte qu'un médicament aussi important que le sulfate de quinine deviendra à l'avenir un médicament d'une composition bien variable, et qui méritera pour cela moins de confiance.

(3) J'emprunte ce procédé à M. L. Schäfer qui vient de le publier dans le journal allemand *Pharmaceutische Zeitung*, 16 Februar 1887. S. 97. Ce procédé peut servir non seulement à la préparation de la cinchonidine réellement pure, mais aussi à démontrer que MM. Skraup et Vortmann étaient dans le droit lorsque, dans leur Mémoire sur la cinchonidine présenté par eux à l'Académie des Sciences d'Autriche et publié dans le 78e volume des *Comptes rendus* de ce corps savant, en 1878, ils doutaient de l'existence de l'homocinchonidine préconisée par M. Hesse. En appliquant ce procédé sur 100 grammes de la soi-disant homocinchonidine, que je dois à l'obligeance de M. Taillandier, j'ai obtenu un bisulfate dont j'ai retiré un alcaloïde parfaitement identique avec la cinchonidine obtenue par le même procédé de la cinchonidine ordinaire du commerce.

(4) M. Schäfer admet qu'en appliquant son procédé sur un gramme d'un mélange de quinine et de cinchonidine, contenant plus de 50 pour 100 de ce dernier alcaloïde, 5 pour 100 de cinchonidine restent dans l'eau mère.

dont la quantité fut trouvée 7 gr. 8 contenant 4 gr. 36 de cinchonidine pure équivalant à 5 gr. 87 de sulfate de cinchonidine cristallisé. L'eau mère de ce bisulfate, contenant encore de la cinchonidine et de la quinine, devait servir maintenant à la recherche de l'hydroquinine.

3° *Séparation de l'hydroquinine.*

Cette séparation, assez délicate et longue à exécuter (1), est basée sur les principes suivants :

1° Le peu de solubilité de la cinchonidine dans l'éther;

2° La grande solubilité tant de la quinine que de l'hydroquinine dans l'éther;

3° Le peu de solubilité du chromate de quinine dans l'eau, dont il exige 2645 parties à 15°;

4° La plus grande solubilité du chromate d'hydroquinine dans l'eau, dont il exige 663 parties à 15°;

5° La faculté des solutions aqueuses des chromates de quinine et d'hydroquinine de pouvoir supporter l'ébullition sans subir de décomposition;

6° La propriété du chromate de cinchonidine de se décomposer si sa solution aqueuse est chauffée au-dessus de 40° centigrades, combinée à sa plus grande solubilité dans l'eau, dont il exige 250 parties à 15°.

Ces principes furent appliqués à l'eau-mère du bi-sulfate de cinchonidine de la manière suivante :

Après l'évaporation de l'alcool au bain-marie, le résidu fut dissous dans l'eau et neutralisé par la soude caustique afin d'obtenir une dissolution d'une réaction légèrement alcaline sur le papier de tournesol rougi par un acide. En ajoutant à cette liqueur une solution suffisante de chromate neutre de potassium, les alcaloïdes furent transformés en chromates qui se séparaient en grande partie sous forme de précipité. En portant maintenant la liqueur au point d'ébullition, tout était dissous, si la quantité d'eau était suffisante, à l'exception de traces d'une matière brune résinoïde, produit de la décomposition de la cinchonidine (2). Par le refroidissement, la majeure partie des chromates de quinine et d'hydroquinine est séparée sous forme de cristaux, tandis que l'eau-mère en retient une petite quantité avec la majeure partie de la cinchonidine. On a gardé cette eau mère pour le moment et redissous les cristaux dans l'eau bouillante. Cette opération fut répétée plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau mère séparée des cristaux de chromate de quinine ne fût plus troublée par l'addition de quelques gouttes d'une solution de soude caustique, même après l'avoir chauffée (3). Les eaux mères obtenues des traitements successifs du chromate de quinine par l'eau bouillante furent réunies et précipitées par la soude caustique. Après avoir fait reposer, la liqueur fut décantée autant que possible et le reste agité avec l'éther. Par ce procédé, la quinine, l'hydroquinine et une petite partie de la cinchonidine furent dissoutes, tandis que la majeure partie de la cin-

---

(1) Afin d'éviter un travail infructueux, les chimistes, habitués à manipuler les tartrates de quinine et de cinchonidine pour l'examen optique, pourront se convaincre d'avance de la présence de l'hydroquinine. Le tartrate de cet alcaloïde est un peu plus soluble dans l'eau que le tartrate de quinine, et à plus forte raison que le tartrate de cinchonidine. C'est pourquoi l'eau mère du tartrate d'hydroquinine est plus fortement troublée par l'addition d'un peu de soude caustique que l'eau-mère du tartrate de quinine.

(2) La solution aqueuse du chromate de cinchonidine commence au-dessus de 40° à se décomposer en bichromate, qui reste dissous et en cinchonidine qui se sépare sous forme cristalline. Puis, en continuant à chauffer la liqueur, le bichromate se décompose en formant une matière brune résinoïde.

(3) Un chromate de quinine traité de cette manière ne *peut* plus contenir une trace d'un chromate étranger. Il se peut qu'il contienne de la cinchonidine libre, produit de la décomposition du chromate de cette base, mais celle-ci reste sur le filtre, si on filtre le liquide obtenu par la solution du chromate dans l'eau bouillante. Il n'y a par conséquent aucune difficulté pour obtenir un chromate de quinine parfaitement pur. Je m'en suis assuré en transformant un tel chromate en tartrate. Ce tartrate fut examiné optiquement par M. Koppeschaar, qui trouva la rotation moléculaire parfaitement identique avec celle du tartrate de quinine chimiquement pur.

chonidine resta indissoute. Cette partie indissoute fut recueillie sur un filtre et dissoute à chaud dans la plus petite partie d'alcool possible. Puis on ajouta à cette dissolution chaude, peu à peu, de petites quantités d'eau chaude jusqu'au moment où la liqueur commençait à devenir opaline; après quoi on la laissa se refroidir. Par cette opération, la cinchonidine fut séparée sous forme de petites écailles cristallines qui, après avoir été lavées et séchées, présentaient un poids de 0 gr. 861.

La solution éthérée, séparée de la cinchonidine indissoute, fut distillée et le résidu dissous dans l'acide nitrique dilué. Après avoir rendu la dissolution légèrement alcaline par l'addition de soude caustique, on ajouta à la liqueur chaude une solution de chromate neutre de potassium. Par le refroidissement, des cristaux s'étaient séparés, consistant partiellement en chromate de quinine. Ces cristaux furent traités successivement par de petites quantités d'eau bouillante jusqu'à ce qu'à la fin l'eau de lavage refroidie ne présentât plus de réaction par l'addition d'une solution de soude caustique, même en la chauffant. Par cette opération, si elle est bien conduite, on sépare presque toute la quinine sous forme de chromate, tandis que le chromate d'hydroquinine doit être contenu dans l'eau mère et les eaux de lavage réunies. Ces liqueurs furent précipitées par la soude caustique et le précipité dissous dans l'éther. Après la distillation de l'éther le résidu avait un poids de 0 gr. 677, qui furent transformés en tartrate. Ce tartrate, examiné optiquement par M. Koppeschaar, fournit une rotation moléculaire de — 160°,83. Cette rotation, inférieure à celle du tartrate d'hydroquinine, dont la rotation moléculaire dans la concentration A avait été trouvée par M. Koppeschaar $[\alpha]_D = -180°83$ et dans la concentration B $[\alpha]_D = -176,66$, prouvait que les 0 gr. 667 d'alcaloïde obteuus de la dissolution éthérée n'étaient pas de l'hydroquinine pure, mais devaient encore contenir de la cinchonidine. C'est pourquoi la solution acide du tartrate fut traitée après l'observation optique par la soude caustique et l'éther. L'alcaloïde obtenu après la distillation de l'éther fut dissous dans l'acide nitrique dilué, et après avoir rendu la liqueur légèrement alcaline, on y ajouta une solution de chromate neutre de potassium. L'ébullition de cette dissolution prouva qu'elle contenait encore des traces appréciables de cinchonidine. En répétant l'ébullition, en ajoutant des quantités minimes de soude caustique afin de neutraliser les traces de bichromate de cinchonidine formé pendant l'ébullition, je réussissais à la fin à obtenir une liqueur d'un jaune clair qui me fournit après quelques heures une belle cristallisation de chromate d'hydroquinine pur. C'est ce chromate réuni aux 7 gr. 8 de bisulfate de cinchonidine et aux 0 gr. 861 de cinchonidine en écailles (1), tous obtenus des 100 grammes du sulfate de quinine qui fut le sujet de cet examen, dont j'ai fait cadeau à la collection de l'Ecole polytechnique à Delft, afin de pouvoir servir comme pièces justificatives et probantes. Si j'ai été minutieux dans les détails, c'est afin de mettre les chimistes en état de faire connaissance avec l'hydroquinine qui est encore un alcaloïde peu connu. C'est pourquoi j'ajoute que le chromate d'hydroquinine se distingue du chromate de quinine par sa grande solubilité dans le chloroforme, tandis que le chromate de quinine est difficilement soluble dans ce liquide. Malheureusement ces deux chromates, qui sont si stables dans leurs solutions aqueuses, subissent, dans l'espace de quelques minutes, une décomposition dans leurs solutions chloroformiques, de sorte qu'on peut bien faire usage du chloroforme pour les distinguer, mais non pour les séparer.

---

(1) Je reconnais volontiers que ces 0 gr. 861 de cinchonidine contiennent encore des traces de quinine qui devraient être soustraites à ces 0 gr. 861, mais ce surplus est largement compensé par la perte de cinchonidine subie par la décomposition d'une partie du chromate de cinchonidine pendant l'ébullition.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DU VERT A L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

Par le docteur O. Mulhauser.

(*Dingler's Journal*, t. 263, p. 249 et 295.)

On sait que par condensation de bases primaires, secondaires et tertiaires avec l'essence d'amandes amères ou avec certains produits de substitution de celle-ci. on obtient des dérivés amidés ou amidosubstitués du triphénylméthane, produits incolores qu'on appelle des « leucobases » et qui, par oxydation, se transforment en matières colorantes.

C'est aux recherches d'E. et d'O. Fischer que l'industrie doit cette méthode de préparation de matières colorantes basiques du groupe triphénylméthane. Malheureusement elle ne peut s'appliquer d'une façon générale ; elle ne peut, par exemple, servir à la préparation de la fuchsine et on ne l'emploie industriellement que pour la fabrication de matières colorantes vertes.

Ces matières colorantes vertes sont :

1° Les sels du tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol;
2° Les sels du tétraéthyldiamidotriphénylcarbinol ;
3° Les dérivés sulfonés du diéthyldibenzyldiamidotriphénylcarbinol.

Les noms commerciaux donnés à ces produits varient beaucoup, chaque fabrique a les siens ; cependant certaines dénominations sont adoptées d'une façon à peu près générale; ainsi :

Le « *vert malachite* » est l'oxalate du vert de diméthylaniline ;
Le « *vert brillant* » est le sulfate du vert de diéthylaniline ;
Le « *vert acide* » est l'acide sulfoné du vert d'éthylbenzylaniline (1).

Les trois matières colorantes occupent une place importante dans l'industrie.

Le vert malachite a été préparé pour la première fois par Otto Fischer par condensation d'aldéhyde benzoïque et de diméthylaniline et oxydation du tétraméthyldiamidotriphénylméthane produit. Peu de temps après, Döbner l'obtenait par l'action de la diméthylaniline sur le chlorure de benzylidène $C^6H^5CCl^3$ en présence de chlorure de zinc. A ce moment commençait à s'effectuer industriellement la fabrication de l'essence d'amandes amères; aussi donna-t-on immédiatement la préférence à la première méthode. On la suivit du reste telle que Fischer l'avait indiquée : on ne fit que la généraliser. En substituant à la diméthylaniline des bases faciles à préparer, comme la diéthylaniline et l'éthylbenzylaniline, on ajouta à la fabrication du vert malachite celle de matières colorantes tout aussi belles, le vert brillant et le vert acide.

Au début, le vert malachite était livré au commerce sous forme de poudre ; mais, en s'inspirant de procédés appliqués à d'autres matières colorantes, on arriva bientôt à l'obtenir cristallisé et on put ainsi fournir au teinturier un produit d'une pureté absolue et d'un plus grand pouvoir colorant. On procéda comme pour la préparation des cristaux de fuchsine ; dans les deux cas on peut, en effet, précipiter de leurs solutions les matières colorantes à l'état cristallisé en les transformant en sels convenables. Naturellement, le perfectionnement s'appliquait immédiatement au vert brillant.

Les dérivés sulfonés du vert malachite et du vert brillant n'ont fait qu'une courte apparition sur le marché des matières colorantes. Leur fabrication était relativement

(1) En France, les dénominations diffèrent un peu de celles indiquées par l'auteur : On appelle *vert acide*, e vert malachite proprement dit ou oxalate du vert de diméthylaniline ; *vert brillant*, le sulfate du vert de diéthylaniline ; *vert sulfo*, le dérivé sulfoné du vert d'éthylbenzylaniline.

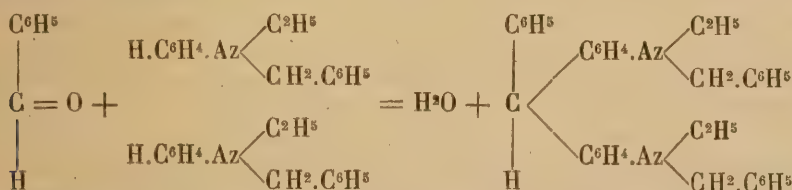
(Note du traducteur.)

difficile; leurs propriétés tinctoriales laissaient beaucoup à désirer; ce n'est qu'après la découverte du diéthyldibenzyldiamidotriphénylmétane qu'on fut en possession d'un vert sulfoconjugué, pur, d'un grand pouvoir colorant et d'une préparation facile.

Le vert malachite (oxalate du vert de diméthylaniline) et le vert brillant (sulfate du vert de diéthylaniline) s'emploient pour la teinture du coton et de la soie, tandis que le vert acide est surtout employé pour la teinture de la laine, et, dans beaucoup de cas, sert à remplacer l'indigo.

I. — Fabrication du vert acide (vert sulfoconjugué).

La leucobase du vert acide se forme par condensation de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et de 2 molécules d'éthylbenzilaniline en présence d'acide oxalique déshydraté conformément à l'équation :



En sulfoconjuguant la leucobase ainsi obtenue avec de l'acide sulfurique fumant, on produit un mélange d'acides di- et trisulfonés du diéthyldibenzyldiamidotriphénylméthane :

$$C^{37}H^{38}Az^2 + 2\,SO^4H^2 = C^{37}H^{36}(SO^3H)^2Az^2 + 2\,H^2O$$

$$C^{37}H^{38}Az^2 + 3\,SO^4H^2 = C^{37}H^{35}(SO^3H)^3Az^2 + 3\,H^2O$$

L'oxydation de l'acide par le bioxyde de plomb conduit à la matière colorante verte :

$$C^{37}H^{36}(SO^3H)^2Az^2 + PbO^2 = C^{37}H^{34}(SO^3)^2Pb\,Az^2 + H^2O$$

que l'on transforme en sel de soude.

Pour une opération de 150 kilogrammes de vert acide, il faut les appareils suivants :

4 chaudières en fonte émaillée intérieurement, à double enveloppe. La chaudière extérieure peut communiquer soit avec la conduite d'eau, soit avec la conduite de vapeur. L'agitateur fait 20 tours à la minute. Le couvercle possède un trou d'homme, un manomètre, une tubulure pour l'arrivée d'air comprimé, une tubulure pour le passage du tuyau de vidange.

1 appareil à séparation pour séparer l'huile non attaquée pendant la condensation, on se sert d'un appareil à distiller, à fond bombé, communiquant avec un réfrigérant en plomb. La chaudière repose sur un mur et elle porte encore au fond un robinet qui permet de la vider complètement. A l'intérieur de la chaudière, se trouvent deux serpentins de vapeur dont l'un est ouvert pour servir de barboteur.

Au-dessous du robinet inférieur est un récipient en cuivre à enveloppe de tôle qu'on chauffe directement par la vapeur et qui sert à séparer la leucobase du liquide, et à sécher la base.

1 marmite à sulfoconjugaison en fonte semblable aux chaudières à condensation, mais non émaillée.

1 cuve pour la préparation du sel de chaux.
2 monte-jus de 2,000 litres.
1 filtre-presse à 18 plateaux.
1 filtre-presse à 12 plateaux.
1 grande bâche en tôle de 6,000 litres, munie d'un serpentin de vapeur en cuivre.
1 cuve à oxydation de 3,000 litres, munie d'un agitateur.
1 petit réservoir de 1800 litres, avec serpentin de vapeur en cuivre.
3 plaques évaporeuses en cuivre, munies d'agitateurs pour racler le fond.
1 moulin.

Préparation de la leucobase. — Dans une chaudière à double enveloppe, munie d'un agitateur, pouvant être chauffée ou refroidie, on met :

21 kilogrammes d'aldéhyde benzoïque
et 80 kilogrammes d'éthylbenzylaniline.

On agite le mélange, puis on ajoute peu à peu, dans l'espace d'une heure, 34 kilogrammes d'acide oxalique déshydraté bien sec et finement pulvérisé. Quand le tout est bien mélangé, on porte l'eau de la double enveloppe à 60° et on maintient cette température pendant un jour. Pendant les deux jours suivants, on chauffe à 80°; enfin le quatrième jour on maintient l'eau à l'ébullition. Si l'on observe bien ces conditions de température, et si l'on agite continuellement la masse, la réaction s'effectue très régulièrement. On obtient ainsi, après quatre jours de chauffe, la leucobase sous forme d'une pâte molle, verdâtre, qui contient aussi de l'acide benzoïque et de la benzaldéhyde. On ouvre le trou d'homme et on neutralise la pâte chaude, en agitant avec une lessive de soude caustique. Il faut environ 100 kilogrammes d'une lessive à 40° Baumé. On ferme le trou d'homme, on chauffe à 80°, on pose le tuyau de vidange et on chasse le produit par l'air comprimé dans l'appareil à séparation, où, par distillation à la vapeur d'eau, on éliminera l'aldéhyde benzoïque qui a échappé à la réaction. Quand tout le produit est arrivé dans l'appareil, on ferme celui-ci et on fait arriver de la vapeur dans le serpentin réchauffeur.

Quand la masse est en ébullition, on amène de la vapeur par le barboteur. L'essence est entraînée. On distille ainsi jusqu'à ce qu'il ne passe plus, à la distillation, que de l'eau claire. On ouvre alors le large robinet placé au fond de la chaudière et on reçoit le produit dans le récipient inférieur. Après refroidissement, on siphonne le liquide légèrement alcalin qui surnage la leucobase solidifiée et on lave encore une fois la leucobase avec de l'eau.

La première liqueur et l'eau de lavage seront traitées plus tard pour la récupération de l'oxalate de soude.

On fait fondre la base restée dans le récipient en cuivre et on la chauffe pendant environ un jour, en l'agitant, jusqu'à complète dessiccation. Après refroidissement, on enlève le produit et on le pulvérise le mieux possible avec des marteaux en bois. — Rendement : 93 kilogrammes.

Éthylbenzylaniline.	Essence.	Acide oxalique.	Soude à 36°.	Rendement.
80	21	34	100	95
80	21	34	105	92
80	21	34	98	93

Il est essentiel, pour obtenir une bonne leucobase, d'employer des matières premières pures : essence pure, benzyléthylaniline pure, acide oxalique complètement déshydraté.

Sulfoconjugaison. — Dans une marmite semblable à celle qui sert à la préparation de la leucobase, on met 200 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100, SO^3. Puis on verse en agitant 50 kilogrammes de leucobase pulvérisée, de telle façon que la température ne dépasse pas 45°. Pour cela, on fait passer un courant rapide d'eau froide dans l'enveloppe extérieure. La base se dissout promptement et complètement dans l'acide sulfurique et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique ; le premier se dissout dans l'acide sulfurique et est déplacé par le second. Cet acide carbonique provient de l'acide oxalique retenu en petite quantité par la leucobase. Quand toute celle-ci a été versée, on chauffe la marmite entre 80 et 85°. Il faut éviter une température soit plus haute, soit plus basse. Au bout de 2 heures, on commence à prendre des tâtes et on les verse dans un tube à essai ; on ajoute de l'eau distillée et on traite par un excès d'ammoniaque.

On peut ainsi suivre la marche de la réaction et en reconnaître la fin. Quand une tâte ne se trouble plus par addition d'ammoniaque, on peut faire un essai de teinture avec cette tâte, essai que l'on compare au type ; on voit ainsi si l'opération doit être interrompue ou si elle doit encore être continuée quelque temps.

Quand la masse est complètement sulfoconjuguée, on la laisse refroidir; le lendemain on la verse dans une cuve en bois et on la mélange avec 1000 litres d'eau. On facilite le mélange en faisant barboter de l'air. Pour éliminer l'excès d'acide sulfurique, on traite par un lait de chaux, provenant de 150 kilogrammes de chaux, jusqu'à réaction légèrement alcaline.

On chauffe alors la masse à l'ébullition en faisant barboter de la vapeur. Au précipité cristallin de gypse on ajoute environ 500 litres d'eau en agitant; la température s'abaisse de 60 à 65°; on fait couler le tout dans le monte-jus et, par l'air comprimé, on envoie au filtre-presse. La liqueur filtrée est reçue dans une grande barque en tôle munie d'un serpentin de vapeur en cuivre.

Les gâteaux restés dans la presse sont jetés dans la cuve à préparation du sel de chaux et là on les fait bouillir avec 1000 litres d'eau. On filtre encore. Les nouveaux résidus sont jetés.

Toutes les liqueurs filtrées sont réunies; on les ramène par évaporation à un volume de 1200 litres et on filtre alors sur filtres ordinaires; on les reçoit dans la cuve à oxydation placée au-dessous où on laisse refroidir jusqu'à 19 ou 20°.

Oxydation. — Pour préparer le peroxyde de plomb, on met dans une cuve en bois 22 kilogrammes de litharge, 40 kilogrammes d'acide acétique à 40 pour 100 et 100 litres d'eau ; on agite et on fait passer de la vapeur jusqu'à dissolution. On traite alors la solution d'acétate de plomb ainsi obtenue par une bouillie très fine de chlorure de chaux (préparée au moyen de 27 kilogrammes de chlorure de chaux et 54 litres d'eau), jusqu'à ce que tout l'acétate de plomb soit transformé en peroxyde de plomb. On reconnaît la fin de la réaction de la manière suivante : on prend avec une baguette de verre une goutte du produit; on la dépose sur un morceau de papier à filtrer; il se forme une tache brune de peroxyde autour de laquelle on remarque une auréole humide incolore; on verse sur cette auréole une goutte d'une solution filtrée de chlorure de chaux; s'il se produit une coloration jaune, c'est qu'il faut encore ajouter du chlorure de chaux à la solution à oxyder; dans le cas contraire, c'est que tout le plomb est transformé en peroxyde et il ne reste plus de sel de plomb à oxyder.

On laisse alors reposer le peroxyde de plomb, puis on filtre. On fait bouillir deux fois avec de l'eau le produit resté sur filtre et on filtre chaque fois; enfin on laisse égoutter et on jette la pâte lavée et encore humide dans un petit récipient taré où on ajoute de l'eau pour arriver à un poids net de 56 kilogrammes de produit.

Préparation du vert acide. — L'oxydation s'effectue au-dessous de 20°. On met en marche l'agitateur de la cuve et on acidule la masse avec 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 67° Baumé. On verse alors aussi rapidement que possible la bouillie de peroxyde de plomb. La solution incolore devient immédiatement vert foncé.

Quand on a agité 10 minutes, on élimine de la solution toute la chaux et tout le plomb en ajoutant environ 25 kilogrammes de carbonate de soude. On reconnaît qu'on a ajouté assez de celui-ci en prenant une tâte; celle-ci filtrée et étendue d'eau ne doit plus précipiter par nouvelle addition de carbonate de soude. On chauffe alors à environ 70°; on fait couler dans le monte-jus et on envoie dans un filtre-presse à 12 plateaux. La liqueur est reçue dans une barque en tôle munie d'un serpentin de vapeur. On évapore la solution verte à environ 600 litres; puis on la fait couler au-dessous dans les plaques évaporeuses munies d'agitateurs qui raclent le fond; là on évapore à sec; enfin, le résidu est porté à la chambre chaude où on le sèche pendant deux ou trois jours sur des plaques de zinc.

Le vert séché est moulu dans un broyeur à boulets; il se présente alors sous forme d'une poudre verte. On rencontre aussi dans le commerce le vert acide sous forme de solution à 10 ou 20 pour 100, sous le nom de *vert acide liquide*. Le rendement est de 85 kil. 5.

LEUCOBASE.	ACIDE FUMANT à 20 p. 100 SO^3.	CaO.	SO^4H^2.	PbO.	ACIDE acétique 40 p. 100.	CHLORURE de chaux.	CARBONATE de soude.	VERT ACIDE.
50	200	150	10	22.3	40	27	25	85.5
50	200	160	10	22.3	40	27	20	87.0
50	200	150	10	22.3	40	27	23	88.0

II. — FABRICATION DU VERT MALACHITE.

La préparation du vert malachite comporte quatre opérations :

1. Préparation de la leucobase pure et sèche.
2. Oxydation de la leucobase et obtention du vert sous forme solide.
3. Purification du vert et préparation de la base colorante.
4. Préparation des cristaux de vert.

A ces quatre opérations différentes, correspondent quatre systèmes d'appareils auxquels il faut encore ajouter un appareil pour le traitement des résidus.

Pour la production de 70 kilogrammes de cristaux de vert, il faut le matériel suivant :

Pour la préparation de la leucobase : 3 marmites en fonte, à double enveloppe, munies sur le couvercle d'un trou d'homme, d'un manomètre et d'une tubulure pour l'arrivée de l'air comprimé; la double enveloppe peut communiquer soit avec la conduite d'eau, soit avec la conduite de vapeur. Un appareil à séparation muni de 2 serpentins de vapeur, l'un ouvert, l'autre fermé, et d'un réfrigérant en plomb. Enfin une plaque sécheuse placée au-dessous de l'appareil précédent.

Pour l'oxydation de la leucobase et l'obtention du vert sous forme solide, il faut un système de cuves : 1 cuve à dissolution de la leucobase, 3 cuves à oxydation munies d'agitateurs ; au-dessous de celles-ci, 3 cuves à précipitation ; enfin des cadres à filtres au-dessus et au-dessous de ces dernières.

Pour la purification : 1 marmite à décoction de 3,500 litres munie d'un agitateur ; cette marmite porte un dôme et un trou d'homme. Au fond, se trouve une ouverture aussi grande que le trou supérieur pour permettre une vidange complète de l'appareil. La marmite est en communication avec la conduite d'eau et la conduite de vapeur, avec un filtre à pression, enfin avec une barque en tôle dont le fond supérieur peut être dévissé. La barque est partagée en deux parties par une toile de coton épaisse, de sorte que, le liquide arrivant de dessous sous pression, seules, les substances dissoutes pourront entrer dans le second compartiment et les parties solides resteront. La liqueur filtrée sort par une ouverture pratiquée sur le côté de la barque et s'écoule par un tuyau dans les cuves à précipitation. Enfin il faut encore 3 cuves à précipitation et 3 filtres au-dessous.

Pour la cristallisation, il faut une barque de 2,000 litres pour la dissolution de la base et six barques-cristallisoirs munies de couvercles ronds composés de plusieurs morceaux qui surnageront le liquide.

1. *Préparation de la leucobase.* — Dans la marmite à double enveloppe, à agitateur, on verse 100 kilogrammes de diméthylaniline et 40 kilogrammes d'essence d'amandes amères. L'agitateur est mis en mouvement, et l'on ajoute dans l'espace de deux heures 40 kilogrammes de chlorure de zinc déshydraté, en poudre. On le verse par le trou d'homme au moyen d'une pelle. On ferme la marmite et l'on chauffe, le premier jour à 60°, le deuxième à 80°, le troisième enfin à 100°, en portant à l'ébullition l'eau de l'enveloppe. La condensation est alors terminée et on peut séparer de la leucobase l'excès de diméthylaniline qui n'est pas entré en réaction. On fixe le tuyau de vidange et on

envoie le produit encore chaud dans l'appareil à distiller. On a soin de faire passer dans le tuyau de vidange un courant de vapeur d'eau pour enlever ce qui peut y rester en produit et qui pourrait le boucher par refroidissement.

Dans l'appareil à distiller, on fait barboter de la vapeur qui entraîne l'huile; l'eau et l'huile vont se condenser dans l'appareil réfrigérant. On distille ainsi jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau pure. On ouvre alors le robinet placé au fond de la chaudière à distiller et le produit s'écoule dans la bassine de cuivre placée au-dessous; là on laisse refroidir. La solution de chlorure de zinc vient flotter à la surface de la base solidifiée, on la décante avec un siphon et on lave ensuite avec de l'eau froide. On fait arriver de la vapeur dans la double enveloppe de la bassine; la base fond, on l'agite continuellement, et au bout de 12 heures elle est sèche. La base liquide sèche est coulée sur des plaques de zinc de telle façon que chaque plaque en reçoive 33 kilogrammes nets; s'il en reste un peu, on le conserve pour l'opération suivante. Le rendement est de 123 kilogrammes.

Diméthylaniline.	Essence.	$ZnCl^2$.	Rendement (1).	Huile retrouvée.
100	40	40	123	7.5
100	40	40	125	7.0
100	40	40	126	7.0

2. *Oxydation. — Préparation de la solution chlorhydrique de la leucobase.* — Pour détacher la base des plaques de zinc, on prend une de celles-ci et on la met dans une petite cuve en bois de 400 litres, qui contient un serpentin percé d'un grand nombre de trous. On renverse la plaque sur ce serpentin et on fait arriver de la vapeur; le produit fond et se détache de la plaque. Alors on enlève celle-ci, on fait couler dans la cuve environ 200 litres d'eau et on fait bouillir; la base fond complètement. Au mélange bouillant, on ajoute 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Baumé ou une quantité suffisante pour que la dissolution soit complète. Quand il en est ainsi, un échantillon versé dans l'eau ne doit plus donner de précipité blanc laiteux. On doit donc ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'une tâte ne précipite plus par l'eau, c'est-à-dire jusqu'à ce que la leucobase soit complètement transformée en sel biacide. On verse alors la solution limpide, en agitant, dans une cuve placée au-dessous de la première et contenant environ 1000 litres d'eau et 31 kilogrammes d'acide acétique à 40 pour 100. Il faut 3 cuves semblables.

La *préparation du peroxyde de plomb* s'effectue comme il a déjà été décrit. On prend: 67 kilogrammes de litharge, 125 kilogrammes d'acide acétique à 40 pour 100 et 81 kilogrammes de chlorure de chaux. La pâte noir brun obtenue est versée dans une cuve où on l'amène avec de l'eau à un poids net de 168 kilogrammes. Le tout est réparti également dans 3 petites cuves, de sorte que chacune de celles-ci contient 56 kilogrammes de pâte. ce qui correspond à 33 kilogrammes de leucobase.

Pour la *production du vert*, on verse dans chacune des 3 cuves à oxydation, en agitant, ces 56 kilogrammes de pâte de bioxyde de plomb, dans l'espace de 5 à 10 minutes.

3. *Précipitation du plomb.* — Pendant ce temps, on a dissous 72 kilogrammes de sulfate de soude dans 200 litres d'eau dans la petite cuve à dissolution placée au-dessus des cuves à oxydation et on a amené le volume à 300 litres. Dès que l'oxydation est terminée, on fait couler, en agitant, dans chaque cuve à oxydation, 100 litres de la solution de sulfate. Pour mesurer la quantité de solution qu'on verse, on fixe une règle verticale divisée en trois parties égales jusqu'à la hauteur correspondant à 300 litres, dans la petite cuve à dissolution qui est cylindrique.

Le sulfate de soude précipite tout le plomb à l'état de sulfate. Si on voulait filtrer à ce moment, ce serait très long à cause de l'extrême division du sulfate; on laisse donc

(1) La différence dans les poids provient d'une certaine teneur en humidité.

le contenu des cuves reposer 12 heures et on ne filtre que le lendemain sur filtres en feutre placés au-dessus des cuves à précipitation.

4. *Précipitation de la matière colorante.* — On transforme d'abord le vert en un sel peu soluble dans l'eau : en chlorozincate. Comme ce dernier lui-même est déjà peu soluble dans la solution étendue de chlorure de zinc, on traite par un excès de chlorure de zinc et on achève la précipitation par du sel.

Dans chaque cuve on verse d'abord, en agitant, 20 kilogrammes de chlorure de zinc solide et on précipite complètement le sel double de zinc par addition d'environ 175 kilogrammes de sel. On reconnaît que la précipitation est complète en prenant une goutte de la liqueur avec une baguette de verre et la déposant sur un morceau de papier à filtrer; la liqueur qui s'écoule doit à peine être colorée. Les 3 cuves sont traitées de la même manière; on laisse reposer 12 heures, et finalement on filtre. Les eaux sont jetées. On laisse égoutter le résidu; il consiste en un mélange humide de chlorozincate, de résine et de résidu de sel.

Purification. — Pour séparer le chlorozincate des produits qui l'accompagnent, on verse la masse dans une chaudière à extraction horizontale où on l'épuise en l'agitant avec de l'eau bouillante. Dans ce but, la chaudière contenait d'avance 2,400 litres d'eau bouillante; on agite continuellement, on fait bouillir ainsi environ 10 minutes et on ajoute encore 500 litres d'eau froide pour séparer un peu de résine (qui se dissout avec le vert aux températures élevées). La chaudière est fermée et on laisse reposer 10 minutes. La résine est précipitée en grande partie et on peut filtrer en envoyant par l'air comprimé le liquide dans un filtre à pression. La liqueur s'écoule dans une grande cuve en bois où on laisse refroidir jusqu'à environ 40°, et on précipite alors en ajoutant 100 kilogrammes d'ammoniaque (en agitant).

En observant les températures indiquées plus haut, on précipite la base sans précipiter l'hydrate d'oxyde de zinc et celui-ci reste complètement en solution. Cette solution précipite par refroidissement; on filtre au-dessus d'un réservoir en tôle, et de la liqueur on récupérera l'ammoniaque.

La base grisâtre recueillie sur filtre est placée dans des sacs et turbinée. Rendement en base humide = 82 kil. 5.

LEUCOBASE.	HCl 21° Baumé	ACIDE acétique 40 p. 100.	PbO.	ACIDE acétique 40 p. 100.	CHLORURE de chaux.	SULFATE de soude.	NaCl.	ZnCl².	AMMONIAQUE.	RENDEMENT en base humide.
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	84
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	85
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	82.5

A côté de la base du vert, on obtient encore le résidu insoluble de chlorozincate.

5. *Cristallisation.* — Dans une cuve en bois d'environ 2,000 litres on dissout 120 kilogrammes d'acide oxalique dans 1200 litres d'eau; on porte la solution à l'ébullition et on ajoute 100 kilogrammes de base qui se dissout dans l'acide oxalique. On porte le volume de la liqueur à 1800 litres et on la filtre au-dessus d'une cuve de 2,000 litres, haute et légèrement conique. Dans la liqueur filtrée qui est environ à 80°, on verse par filets minces, et en agitant, 30 kilogrammes d'ammoniaque à 20 pour 100. On dépose alors à la surface du liquide des planches rectangulaires qui le couvrent ainsi presque complètement.

Le dépôt des cristaux s'effectue pour la plus grande partie, non pas sur le fond, mais sur les parois et sur le couvercle. On interrompt la cristallisation dès que la température intérieure de la cuve est tombée à 18°. Si on laissait la température s'abaisser davantage, ce qui peut notamment arriver en hiver, il se précipiterait de l'oxalate d'ammo-

niaque qui viendrait souiller le vert. Pour séparer les cristaux de l'eau mère, on enlève d'abord les planches de la surface, puis on soulève la bonde placée au fond de la cuve. Le liquide s'écoule et va passer sur un filtre qui retient les cristaux entraînés.

Quand toute l'eau mère s'est écoulée, on enlève d'abord les cristaux fixés au fond, puis on gratte les parois. Les cristaux des parois et du couvercle, réunis, sont placés sur un filtre. On fait de même pour ceux du fond. Après égouttage sur les filtres on met les cristaux dans des sacs de laine et on turbine. La grosseur des cristaux dépend de l'endroit où sont exposés les cristallisoirs et de l'épaisseur du bois des cuves. Il est bon de les placer en un lieu éloigné des machines à vapeur, des pompes, des turbines, etc. Il faut éviter de les placer sur un échafaudage.

En ce qui concerne l'épaisseur du bois, il est bon qu'elle ne soit pas trop grande. Si les douves des cuves sont trop épaisses, les cristaux sont gros, mais laids et présentent tous les défauts des gros cristaux. Le développement exagéré des cristaux est aussi favorisé par un refroidissement trop lent.

Les cristaux, turbinés, sont finalement étalés régulièrement sur des planches recouvertes d'un tissu de coton (on emploie avec avantage un crible à larges mailles), pour éviter l'agglomération en morceaux trop gros et on sèche à la chambre chaude de 50 à 60°. Rendement = 70 kilogrammes.

Base de vert (humide).	Acide oxalique.	Ammoniaque.	Cristaux de vert.
100	300	30	70.0
100	300	30	68.0
100	300	30	67.5

Traitement des résidus de vert.

Dans la fabrication du vert, on obtient comme produits secondaires :

Dans la condensation : de l'huile provenant de la distillation et une lessive contenant du chlorure de zinc.

Dans l'oxydation : le résidu de plomb, mélange de sulfate de plomb et d'un peu de matière colorante.

Dans la dissolution de la matière colorante brute : le résidu de sel double de zinc, constitué par la résine mélangée de matière colorante.

Dans la précipitation de la base de la solution de son chlorhydrate : une boue contenant de l'ammoniaque.

Enfin dans la cristallisation : une eau mère de laquelle on peut récupérer l'acide oxalique, et d'autre part la base qu'elle contient encore.

On réunit environ 70 kilogrammes d'huile de distillation (provenant donc de 10 opérations); on les distille encore une fois à la vapeur d'eau; on les reçoit dans une marmite cylindrique où on les sépare de l'eau et on sèche avec du sel sec. La diméthylaniline ainsi obtenue rentre dans la fabrication.

La solution de chlorure de zinc qui surnageait la leucobase et qu'on a décantée au moyen d'un siphon est filtrée; on l'additionne de chlorure de zinc solide, de façon à l'amener à une teneur de 50 pour 100 en $ZnCl^2$ et on l'emploie pour la précipitation du vert.

Les *résidus de plomb*, provenant d'environ 10 opérations, sont jetés dans une cuve en bois où on les fait bouillir avec 2,000 litres d'eau. On laisse reposer, et, après refroidissement, on filtre. De la liqueur filtrée, il se sépare du vert qui était en solution avec du sel et du chlorure de zinc. On sépare par filtration les eaux mères salines. Le sel double resté sur filtre est traité avec celui de l'opération suivante pour l'obtention de cristaux de vert. On fait encore bouillir une fois le sulfate de plomb avec de l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique; on filtre et on sèche. Le sulfate est employé comme tel.

On prend 200 kilogrammes de *résidu de sel double de zinc* et on les verse, en agitant,

dans 2,000 litres d'eau bouillante. On traite par 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Après environ 30 minutes d'ébullition, on laisse reposer et on filtre dans une cuve placée au-dessous. De la liqueur, on précipite la base par de la soude. Le résidu qui reste dans les cuves à décoction se compose de résine et de sel; il est perdu. La base précipitée par la soude est transformée en vert liquide ou en ce qu'on appelle *bleu marine*.

Les lessives ammoniacales sont traitées pour la récupération de l'ammoniaque.

Les eaux mères de la cristallisation sont chauffées à 80° dans une cuve et traitées par une lessive de soude jusqu'à réaction légèrement alcaline. La base de vert se précipite à l'état de résine épaisse qui ne renferme que de petites quantités d'oxalate. On laisse refroidir et on filtre. La liqueur filtrée contient surtout de l'oxalate de soude; on traite par une solution de chlorure de calcium; il se précipite de l'oxalate de chaux qu'on filtre; on le fait bouillir encore avec de l'eau; on filtre de nouveau, cette fois au filtre-presse, et on le traite par la régénération de l'acide oxalique. La base résineuse retirée des eaux mères est traitée par l'eau bouillante; on fitre, l'eau mère de lavage est jetée et le produit sert à préparer du vert ou du bleu marine par mélange avec du violet.

Préparation d'une matière colorante liquide. — La base provenant des eaux mères de cristallisation ou celle qui provient du résidu du sel double de zinc, sont chauffées au bain-marie dans une chaudière émaillée avec leur poids d'acide chlorhydrique concentré. La masse est versée dans de l'eau chauffée à 50°. Pendant cette dernière opération, on ne cesse d'agiter. Il se sépare des produits résineux, le vert reste en solution. On laisse refroidir, et, après un repos d'un jour, on filtre au-dessus d'une cuve dans laquelle on précipite la base, à chaud, par l'ammoniaque. La base ainsi purifiée sert à préparer la matière colorante.

Pour le *vert liquide*, on dissout 50 kilogrammes de base dans 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 50 litres d'eau; on laisse refroidir et on filtre. La liqueur est, si cela est nécessaire, légèrement acidulée, et on l'étend avec de l'eau distillée de façon à arriver à la nuance d'une solution de vert à 20 grammes de cristaux de vert pour 80 grammes d'eau. La solution de la matière colorante se rencontre dans le commerce sous le nom de vert liquide.

Pour préparer ce qu'on appelle le *bleu marine*, on dissout 50 kilogrammes de base dans 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 150 litres d'eau; après refroidissement, on filtre. On chauffe de nouveau la liqueur et on traite par 22 kil. 5 de violet 3 B qu'on dissout en agitant. La solution bleue est étendue à 250 litres avec de l'eau distillée, et, après refroidissement, on filtre. Cette solution se vend dans le commerce sous les noms d'*indigo liquide*, de *bleu marine*, de *bleu coton*, etc.

III. — Fabrication du vert brillant.

La fabrication du vert brillant est presque absolument semblable à celle du vert que nous venons de décrire. Cependant, pour la condensation, on opère comme pour le vert d'éthylbenzylaniline. Les règles suivies pour l'oxydation du tétraméthyldiamidotriphénylméthane présentent les mêmes avantages pour celle du tétraéthyldiamidotriphénylméthane et les procédés appliqués à la préparation des cristaux de fuchsine ou du vert malachite sont également applicables à la préparation des sels du vert brillant. L'étude des différents sels du vert brillant a montré que le sulfate est le sel qui convient le mieux à la fabrication. La propriété qu'il possède d'être moins soluble dans l'eau aux températures élevées qu'aux basses températures, permet de le précipiter à la chaleur (1).

La préparation de la leucobase du vert brillant exige les mêmes appareils que celle de la leucobase du vert acide.

Pour l'oxydation de la leucobase, pour la préparation du chlorozincate et pour l'ob-

---

(1) 1 partie de vert brillant se dissout à 100° dans 1.78 partie d'eau.
— — 45° — 2.50 —
— — 18-19° — 2.85 —

tention de la base pure, on se sert aussi des mêmes appareils que pour les opérations correspondantes du vert malachite. La cristallisation du vert brillant s'effectue dans deux chaudières émaillées de 600 litres. L'une des deux chaudières sert à la préparation de la solution du vert, l'autre reçoit la liqueur filtrée et sert à la séparation du vert.

Pour la *préparation de la leucobase*, on mélange dans une chaudière en fonte, à double enveloppe, 60 kilogrammes de diéthylaniline et 22 kilogrammes d'essence d'amandes amères. On ajoute, dans l'espace d'une heure, et en agitant, 32 kilogrammes d'acide axalique sec. On ferme la chaudière et on chauffe; il faut le même temps de chauffe et la même température que pour la préparation du vert malachite. La séparation de l'huile inattaquée et la dessiccation de la base s'effectuent aussi comme il a été décrit pour la leucobase du vert acide.

Le rendement est de 77 kilogrammes.

Diéthylaniline.	Aldéhyde benzoïque.	Acide oxalique.	Rendement.
60	22	32	76
60	22	32	77
60	22	32	75

La *préparation de la base du vert* s'opère encore comme celle de la base du vert malachite. On dissout la base dans de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide acétique et on oxyde par la pâte de peroxyde de plomb. Après précipitation du plomb à l'état de sulfate, on filtre, et, de la liqueur filtrée, on obtient le vert sous forme de chlorhydrate qu'on épuise par l'eau dans une grande chaudière à extraction. De l'extrait, on précipite la base par l'ammoniaque. Le tableau suivant réunit les quantités de matières mises en œuvre et les rendements.

BASE.	HCl.	ACIDE acétique 40 p. 100.	PbO.	ACIDE acétique 40 p. 100.	CHLORURE de chaux.	SULFATE.	NaCl.	$ZnCl^2$.	AMMONIAQUE.	RENDEMENT.
38	25	31	67.0	125	81	72	175	20	100	93
38	25	31	»	»	»	»	175	20		
38	25	31	»	»	»	»	175	20		
114	75	93	67.0	125	81	72	525	60	100	93

Cristallisation. — Dans la chaudière, émaillée, chauffée au bain-marie, on met 120 kilogrammes d'acide sulfurique, 280 kilogrammes d'eau et on ajoute au mélange chaud, en agitant, 100 kilogrammes de base. Quand celle-ci est complètement dissoute, on laisse la température descendre à environ 20° et on fait couler, en agitant, et par filets pas trop gros 130 kilogrammes d'ammoniaque à 16 pour 100. La solution est alors chauffée de 55 à 60°, c'est-à-dire à une température assez élevée pour que l'on observe une petite précipitation du vert, ce dont on s'assure en prenant une tâte avec une baguette de verre et la déposant sur du papier à filtrer. Quand cette petite précipitation se produit, on laisse reposer et on filtre dans un chausson. La liqueur est reçue dans la deuxième chaudière, dans laquelle on la chauffe rapidement de 85 à 90°. La matière colorante se sépare sous forme de cristaux à éclat métallique. On laisse égoutter les cristaux sur un filtre et on les turbine.

Rendement : 94 kilogrammes.

Base du vert.	Acide sulfurique 66.	Ammoniaque à 16 p. 100.	Vert brillant.
100	120	130	94

Le *traitement des résidus* s'effectue essentiellement comme celui des résidus de vert malachite. Des résidus de vert on régénère la base qu'on transforme en cristaux.

CONTRIBUTIONS A LA MÉTALLURGIE DU BISMUTH

Par Ed. Mathey, de l'École royale des Mines.

(*Chemical News*, 18 février 1887.)

§ 1. — *Bismuth; sa séparation d'avec l'or et son action dans le raffinage de ce métal dans le procédé même de séparation.*

En attirant l'attention sur le sujet énoncé, il est nécessaire de rappeler quelques-uns des faits caractéristiques de ce très intéressant métal.

Le bismuth, dans la plupart de ses caractères importants et de ses réactions, ressemble au plomb. L'un des points principaux de la ressemblance entre ces métaux est leur oxydation facile et leur absorption par les cendres d'os ou les cendres de bois lorsqu'ils sont oxydés. Je rapporte ceci, bien entendu, au procédé de coupellation.

Ce procédé ancien et utile, jusqu'à présent universellement employé pour la séparation de l'or et de l'argent d'avec le plomb, est également applicable au bismuth, lorsqu'il est associé avec ces métaux précieux, et, de même que le plomb, le bismuth peut être aisément employé comme un véhicule ou moyen de recueillir l'or et l'argent de leurs minerais dans les procédés de réduction; seulement, son prix relatif empêche de l'employer à cet usage.

Commercialement parlant, le bismuth diffère du plomb par sa plus grande valeur, le plomb coûtant aujourd'hui 13 à 14 livres la tonne (juin 1886), tandis que le bismuth ne revient pas à moins de 700 à 800 livres la tonne. Cette valeur élevée est due à sa rareté plus grande et à ses usages limités et spéciaux.

Comme tout le monde le sait, les minerais de bismuth sont fréquemment aurifères, et l'un des points sur lesquels je désire appeler l'attention, c'est la séparation effective de l'or d'avec le bismuth par un procédé rapide et efficace.

Naturellement, rien ne serait plus aisé que de séparer ces deux métaux par le procédé ordinaire de coupellation. L'or, par ce moyen, est rendu d'un seul coup vendable, mais avec ce décompte que, non seulement on éprouve une perte considérable de bismuth par volatilisation pendant la coupellation, mais en outre que pour récupérer plus tard le métal qui a été absorbé par la coupelle à l'état d'oxyde, ce qui est nécessaire, il faut une difficile et fastidieuse opération de refonte, l'emploi de flux d'un prix élevé et une nouvelle perte considérable de métal.

En songeant à la parfaite ressemblance du bismuth et du plomb pour leur manière de se comporter dans le procédé de coupellation, j'ai été porté à étudier la séparation du bismuth d'avec l'or au moyen d'une addition de zinc en petite proportion, méthode connue sous le nom de « procédé de Parkes » et employée pour la séparation de l'argent et du plomb. Cette méthode m'a parfaitement réussi, la séparation naturelle des deux métaux pendant le refroidissement s'est montrée comme un procédé tout à fait semblable dans les deux cas.

J'ai conduit l'opération de la manière suivante :

Le bismuth tenant l'or est fondu à la température habituelle, puis on ajoute environ 2 pour 100 de zinc fondu, et le tout est porté à la pleine chaleur rouge. L'alliage est alors bien agité, puis abandonné à un refroidissement lent. Lorsqu'à la température du rouge sombre la petite croûte formée à la surface est écrémée, le métal est de nouveau traité par une nouvelle quantité de zinc à une haute température. La *totalité de l'or* se trouve dans ces écrémages et le bismuth en est ainsi tout à fait séparé.

Les croûtes consistant en bismuth, or et zinc, avec de l'oxyde de zinc, je les traite ensuite par un procédé qui rend promptement l'or commercial et a en même temps l'effet de *raffiner* l'or de toutes les impuretés, excepté l'argent, pendant l'exécution même du procédé d'extraction.

La petite proportion de litharge de bismuth avec sa charge d'or est fondue dans un creuset en terre avec un peu de borax et abandonnée au refroidissement dans le creuset, — ou bien on la verse dans un moule avec de la litharge de bismuth qui, étant parfaitement liquide, permet à l'or de se séparer par sa seule densité et qui, pendant sa fusion, absorbe tous les métaux communs, convertis en oxydes et solubles. *La litharge de bismuth agit, en somme, comme agent de raffinage de l'or* qui, après refroidissement, peut en être détaché. Cette scorie de bismuth est brisée, refondue avec un peu de bismuth métallique et ainsi purifiée de la moindre trace d'or que le bismuth peut isoler et qu'on extrait plus tard.

La litharge de bismuth, ainsi séparée de l'or, est ensuite fondue et réduite par le carbone à l'état métallique.

La quantité de litharge de bismuth tenant de l'or est excessivement petite relativement à la masse de métal primitivement mise en œuvre, comme le montrent les chiffres donnés ci-après; mais, par ce procédé, le bismuth est en une seule fois séparé de son contenu d'or avec peu de temps de travail ou de dépense.

J'ai poursuivi longtemps cette méthode avec les résultats les plus satisfaisants. Il ne faut pas plus, pour le montrer, des chiffres d'une seule opération. Une quantité de 9,483 livres de bismuth, tenant environ 1 pour 100 d'impuretés, et 12.5 onces d'or par tonne (soit 53.5 onces dans toute la masse), a été traitée de cette manière, et près de 9,000 livres en furent immédiatement rendues vendables et propres aux usages commerciaux, les écrémages, dont le poids atteignait 658 livres (7.30 pour 100 de la masse), *contenant la totalité de l'or.*

Ces écrémages, je les ai oxydés au moyen de l'acide nitrique; j'ai obtenu ainsi la plus grande proportion du bismuth et le peu de cuivre qui était présent en une solution d'où le bismuth a été précipité par la méthode ordinaire, après avoir pris soin de saturer l'acide nitrique en extrayant la plus grande partie du bismuth en nitrate, de manière à laisser le reste du bismuth en oxyde avec l'or, afin de débarrasser celui-ci de ses impuretés, transformées en oxydes pendant la fusion du bismuth avec l'or. Ce résidu, rassemblé et desséché, était, après sa dessiccation, fondu dans des creusets en terre avec une petite quantité de borax, et fournissait pleinement le rendement en or assigné par les essais.

Comme je l'ai dit précédemment, dans ces fusions, l'or métallique se sépare des litharges de bismuth et tombe au fond du creuset par sa seule densité. La litharge de bismuth liquide surnageante qui le recouvre se brise aisément lorsqu'elle est refroidie; l'or ainsi obtenu est allié seulement avec l'argent, les deux métaux étant en réalité *raffinés par l'action de la litharge de bismuth.*

§ 2. — *Séparation du bismuth et du plomb.*

La difficulté qui entoure le traitement du bismuth, associé à d'autres métaux par un procédé rapide et complet, est bien connu du chimiste métallurgique. Je crois être dans la vérité en disant que jusqu'ici le seul procédé employé pour le raffinage du bismuth sur le continent — notamment en Saxe, principale source continentale de ce métal — a été celui de la chloruration et de la précipitation subséquente, procédé fastidieux en lui-même et qui comporte beaucoup de préparatifs et de travail, eu égard aux quantités de métal sur lesquelles on opère.

La rapidité de production avec une marge minimum de perte, dans le but de débarrasser le métal de ses impuretés et de le rendre négociable aussi promptement que possible, étant un grand desideratum, m'a conduit à tourner mon attention vers le raffinage par la voie sèche. En suivant cette idée, j'ai reconnu la présence de la plupart des métaux qui sont aisément saisissables et restent associés au bismuth lui-même pendant le procédé de réduction de ses minerais (voir la table ci-jointe), tels que l'antimoine, l'arsenic, le tellurium, le plomb, le cuivre, etc., dont j'ai eu à m'occuper, tous, et avec succès.

Ce n'est pas mon intention de décrire dans ce mémoire les procédés adoptés pour l'élimination de chacun de ces métaux; mais je me limite moi-même à la séparation du plomb dont l'existence a présenté d'abord les plus grandes difficultés.

Comme je l'ai dit tout à l'heure, j'ai reconnu qu'on peut séparer un par un les métaux ci-dessus indiqués qui, tous, ont été associés au bismuth brut dont j'ai eu des échantillons à étudier. En ceci, le succès, bien que graduel, a été complet; mais je suis encore sous le coup de ce fait que le plomb d'alliage est retenu par le bismuth avec une persistance des plus caractéristiques qui semble défier tous les efforts de séparation, excepté par les procédés fatigants de la voie humide et des acides.

La proportion de plomb existant dans le bismuth sur lequel j'ai opéré, après l'avoir débarrassé de toutes les autres impuretés par la voie sèche, a varié de 2 à 10 pour 100.

En considérant les points de fusion respectifs du plomb et du bismuth, il m'a semblé que si les alliages de bismuth et de plomb fondent à une température beaucoup plus basse que celle du bismuth lui-même, il pourrait y avoir séparation des deux métaux à une certaine époque du refroidissement. J'ai, en conséquence, fait l'expérience suivante :

Ayant pris une quantité de bismuth d'environ 10 cwts tenant 14.5 pour 100 de plomb et l'ayant fait fondre, je l'ai laissé refroidir jusqu'à ce que la plus grande partie ait cristallisé; alors j'ai séparé la partie liquide.

Le résidu a présenté, dans un essai, seulement 6.35 de plomb, montrant d'un seul coup la séparation partielle que j'avais espérée.

Ce résidu cristallisé, traité de nouveau par le même moyen, n'a pas offert plus de 3.75 pour 100 de plomb.

L'opération renouvelée m'a donné des cristaux avec 2 pour 100 seulement de plomb, et une quatrième cristallisation m'a offert une proportion inférieure à 0.5 pour 100.

En raison de l'intérêt du sujet, je crois devoir donner les résultats progressifs des opérations faites par cristallisation sur divers lots, depuis le point de départ jusqu'à la séparation finale de toute trace de plomb.

Bismuth tenant 14.6 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re	cristallisation a donné	des cristaux tenant	9.8	pour 100 de plomb.
La 2e	—	—	5.1	—
La 3e	—	—	3.8	—
La 4e	—	—	2.5	—
La 5e	—	—	0.4	—

Bismuth tenant 12 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re	cristallisation a donné	des cristaux tenant	6.2	pour 100 de plomb.
La 2e	—	—	4.2	—
La 3e	—	—	1.4	—
La 4e	—	—	0.4	—

Bismuth tenant 7.6 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re	cristallisation a donné	des cristaux tenant	4.8	pour 100 de plomb.
La 2e	—	—	3.8	—
La 3e	—	—	0.8	—
La 4e	—	—	0.4	—

Bismuth tenant 11 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re	cristallisation a donné	des cristaux tenant	5.5	pour 100 de plomb.
La 2e	—	—	2.5	—
La 3e	—	—	1.0	—

Bismuth tenant 5.6 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re cristallisation a donné des cristaux tenant 2.0 pour 100 de plomb.
La 2e — — 0.7 —
La 3e — au-dessous de 0.5 —

Bismuth tenant 5.3 *pour* 100 *de plomb.*

La 1re cristallisation a donné des cristaux tenant 1.8 pour 100 de plomb.
La 2e — — 0.6 —
La 3e — au-dessous de 0.5 —

Parvenu à ce point, j'ai opéré sur plusieurs grandes quantités de métal pratiquement avec les mêmes résultats, — et en réussissant finalement, par la prolongation du procédé, à élimimer toute trace de plomb.

D'après ce qui précède, on peut juger que le procédé est excessivement simple; on peut traiter de grandes masses à la fois avec peu ou point de perte et en occupant des heures au lieu de semaines presque toujours nécessaires.

Pour faire ressortir les facilités de séparation des alliages de plomb et de bismuth, voici les chiffres relatifs à un métal contenant primitivement 5 pour 100 de plomb :

10,675 livres ont produit, par suite de six ou sept cristallisations, 9,306 livres de bismuth vendable, les 1118 livres de résidu tenant 40 pour 100 de plomb, de telle sorte que d'une masse d'à peu près cinq tonnes d'un alliage de bismuth et de plomb, il ne resta guère plus d'une tonne contenant pratiquement la totalité du plomb.

La masse du bismuth séparé par simple cristallisation tenant seulement des traces de plomb qui pourraient, s'il était nécessaire, être aisément séparées par une cristallisation ultérieure.

De ces faits, il semble résulter que la séparation des deux métaux peut être effectuée en se fondant sur leurs *points de fusion relatifs.*

Récapitulation de l'expérience précédente.

10,675 livres de bismuth plombeux tenant 5 pour 100 de plomb ont fourni 9,306 livres de bon bismuth commercial par le procédé de cristallisation, ou à peu près 92 pour 100 du contenu total de pur bismuth et ont laissé pour un traitement subséquent :

1188 livres d'alliage tenant 40 pour 100 de plomb, ce qui revient à 11.13 pour 100 du poids total du métal mis en traitement.

Analyse moyenne des minerais de bismuth employés.

Bismuth	44.57
Plomb	2.35
Antimoine	0.64
Arsenic	1.26
Molybdène	5.02
Tellure	0.17
Fer	5.25
Manganèse	0.05
Cuivre	0.24
Acide tungstique	2.45
Alumine	0.18
Magnésie	0.09
Chaux	0.81
Acide carbonique	1.47
Soufre	3.77
Matière terreuse insoluble, principalement silice	23.12
Eau	3.37
Oxygène et pertes	5.19
	100.00

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACIER-MANGANÈSE

Par W. Barrett.

(*Chemical News*, 7 avril 1887.)

Dans l'assemblée de l'Association britannique à Aberdeen, en 1885, M. J.-T. Bottomley a lu une note succincte sur « Un échantillon d'acier presque inmagnétisable ». La magnétisation du fer ayant été le sujet de mes études pendant quelque temps, M. Bottomley a eu l'obligeance de mettre en mes mains cet échantillon remarquable d'acier pour des recherches nouvelles et m'a donné en même temps les noms et adresses de MM. Hadfield et C^e^, fondeurs d'acier, à Sheffield, possesseurs du brevet et de la fabrique de cet acier.

En réponse à une lettre, MM. Hadfield m'ont communiqué le résultat d'une analyse chimique de leur acier breveté. Voici cette analyse :

Fer	86.68
Manganèse	12.25
Carbone	0.80
Silicium	0.15
Phosphore	0.10
Soufre	0.02
	100.00

On fabrique d'autres variétés de cet acier, mais celui dont je parle est le plus généralement employé. Des échantillons de cet acier avaient été exposés en premier lieu à l'Institut des ingénieurs en machines de Londres dans les premiers mois de 1884 et un mémoire contenant la description de cette matière a paru dans l'*Ingénieur* du 8 février 1884.

De ce mémoire, j'extrais le passage suivant :

« Il est suffisamment bien connu que le manganèse a été employé pendant plusieurs « années dans la fabrication de l'acier, en proportions diverses; mais on a cru généra- « lement qu'un peu au delà de 1 pour 100 rendait le métal en fabrication d'un mauvais « usage, et toute addition en excès de cette proportion a été, par conséquent, envisagée « comme impraticable.

« En fait, le docteur Siemens avait affirmé publiquement, en diverses occasions, que « l'emploi du manganèse était simplement un masque pour couvrir les impuretés dans « la préparation de l'acier, qu'il cachait une multitude de péchés, ce qui était devenu « l'opinion générale du commerce de l'acier.

« Malgré cela, MM. Hadfield, de Sheffield, se sont engagés dans une longue série « d'expériences et d'essais dans le but de reconnaître la vérité; après avoir consacré un « temps et des capitaux considérables à cette étude, ils ont découvert que, par l'addition « du ferro-manganèse ordinaire du commerce au fer ou à l'acier en proportions conve- « nables pour produire dans l'acier ou le fer décarbonisé en traitement, un pour cen- « tage de manganèse variant de 7 à 20 pour 100, on pouvait obtenir les résultats les « plus avantageux. Un tel pourcentage est réglé suivant l'usage auquel est destiné l'acier. « Par exemple, pour produire un acier convenable aux plaques de blindage ou autres « objets dont nous avons parlé la semaine dernière, on ajoute environ 10 pour 100 de « ferro-manganèse riche, contenant, disons-le, 80 pour 100 de manganèse, et l'on « obtient ainsi de l'acier contenant environ 10 pour 100 de manganèse.

« Pour les pièces de chemin de fer, on ajoute environ 11 pour 100.

« Pour les petites pièces ou les tôles d'acier, à peu près 12.

« Les fabricants versent le ferro-manganèse dans l'acier fondu; en traitement, ils « l'incorporent avec grand soin, puis ils font couler le mélange dans des lingotières ou

« d'autres moules convenables et l'abandonnent au refroidissement. Il est alors prêt « pour l'emploi, car il ne demande ni trempage, ni cylindrage, ni forgeage ou durcis- « sage spécial.

« Ce traitement de l'acier en proportions convenables, suivant les demandes, paraît « nouveau et de nature à rendre l'acier fabriqué de cette manière plus dur, plus fort, « plus dense et plus nerveux que la plupart des aciers de la fabrication ordinaire, même « forgés et passés au laminoir. Cet acier peut toutefois être forgé et laminé de la manière « ordinaire. *Pour le moulage*, il a l'avantage de posséder une grande diminution des « chambres ou défectuosités analogues; mais sa qualité la plus spéciale, c'est sa grande « souplesse combinée avec une extrême dureté. C'est grâce à elle qu'on peut se dis- « penser des procédés jusqu'à présent indispensables du laminage, du forgeage, du « durcissage, du martelage et du trempage, et réaliser ainsi pour beaucoup d'articles « une énorme économie de temps, de travail et de dépense. Dans le moulage, sa fluidité « permet de mouler l'acier fin sans interruption et en approchant des moulages de fonte « par la netteté.

« Parmi les échantillons d'acier déposés sur le bureau de l'assemblée des ingénieurs « mécaniciens, était une barre-échantillon d'épreuve contenant 12 pour 100 de manga- « nèse pliée en deux à froid, quoiqu'elle fût assez dure pour tourner le fer; un échan- « tillon du même lingot présente une force de résistance à la tension de 42 tonnes par « pouce carré avec 20.85 pour 100 d'élongation; il y avait beaucoup de pièces marte- « lées; une doloire contenant 20 pour 100 de manganèse, telle qu'elle était sortie du « moule, — un arbre contenant 12 pour 100 de manganèse tel qu'il avait été fondu, « brut, et ayant traversé du fer d'un demi-pouce d'épaisseur. Cet arbre, de même que « les autres pièces, n'avait été ni durci ni trempé; les bords seuls avaient été rognés. »

Dans un mémoire lu devant l'Institut américain des ingénieurs des mines, en mai 1884, on a cité quelques épreuves de cet acier prouvant la ténacité et la dureté extraordinaires de cette substance. Lorsqu'il est martelé ou tiré en barres, il perd un peu de sa souplesse et devient excessivement dur.

D'ailleurs, si l'on chauffe cet acier à une chaleur jaune ou presque soudante, et si on le plonge brusquement dans l'eau froide, au lieu de devenir plus dur, il perd un peu de sa dureté et devient successivement souple, de sorte que l'effet produit sur l'acier de manganèse est juste l'opposé de celui qui est produit sur l'acier ordinaire, qui est, comme on sait, rendu plus dur et cassant par un refroidissement brusque.

Il était important, pour le but de ma recherche, d'obtenir un échantillon d'acier-manganèse tiré en fil, et MM. Hadfield se sont chargés d'en tirer quelques-uns pour moi. D'abord, ils n'ont pas eu de succès. J'ai dû prier MM. Rylands de Warrington, dont les grands ateliers d'étirage en fils sont bien connus, de faire un essai. Ils ont été assez bons pour me rendre ce service, et, après un certain nombre d'essais infructueux, ils m'ont écrit : « Nous avons mis l'acier dans les mains de notre étireur de fils le plus « expérimenté, un homme habitué à tirer les fils d'acier fondu; mais il dit que malgré « la facilité qu'il a donnée en n'engageant qu'une moitié du calibre ordinaire, l'acier ne « s'est pas étiré du tout. » — Après avoir perdu beaucoup de temps dans ces essais, MM. Hadfield, à ma prière, ont repris la tâche eux-mêmes, et je suis heureux de dire qu'aujourd'hui leur succès est complet. Les échantillons exposés ici pour la première fois, sont des fils d'acier-manganèse de grande longueur n° 13 S. W. G. et n° 19, aussi S. W. G., de deux espèces, durs et doux.

J'ai prié MM. Hadfield de me confier la méthode d'étirage qu'ils ont fait réussir et ce qui suit est leur description du procédé adopté pour étirer les fils d'acier-manganèse :

« Lorsqu'on a essayé d'abord de réduire la substance de barres laminées en fils, on « chercha le moyen de l'étirer immédiatement des barres; mais, en raison de sa dureté, « on ne put faire beaucoup de progrès et le fil obtenu se brisait en petites longueurs. « On essaya plusieurs méthodes, entre autres l'adoucissement par recuit comme pour « les fils ordinaires; mais ce moyen a semblé ne produire qu'une très faible différence.

« Comme on avait obtenu d'excessivement bons pliages dans les épreuves de barre

« du même acier chauffé à la chaleur jaune et plongé dans l'eau froide, il parut bon « d'essayer alors une expérience semblable avec les barres laminées avant de les sou- « mettre à l'étirage en fils. Les barres furent repliées, chauffées à la chaleur jaune au « feu de forge et plongées ensuite dans l'eau froide. L'acier fut alors aisément tiré en « fils, en partant de la jauge n° 7, d'où il fut tiré au n° 9 avec sécurité. Cet étirage « diminua la ductilité requise, et il fut, par conséquent, nécessaire de chauffer à nou- « veau le fil et de le tremper de la même manière qu'auparavant. En agissant de même « chaque fois que le fil avait été réduit de deux numéros de la filière, il n'y eut plus « aucune difficulté à l'étirer au degré de finesse demandé, la seule condition nécessaire « étant que le fil doit être chauffé à un degré de chaleur assez élevé avant de le plonger « dans l'eau froide, sans quoi le fil resterait encore trop dur. Plus l'eau est froide, « meilleur est le résultat. »

La composition de l'acier-manganèse dont on a fait les fils était légèrement différente de celle de l'échantillon que j'avais reçu de M. Bottomley. L'analyse du fil a donné :

Fe	84.96
Mn	13.75
C	0.85
Si	0.25
Ph	0.10
S	0.09
	100.00

Il me reste maintenant à présenter à la Société les résultats de quelques-unes de mes expériences sur cette substance.

Densité. — J'ai trouvé la densité du fil d'acier-manganèse égale à 7.81, — celle de l'acier ordinaire étant 7.717.

Dureté. — Dans son état ordinaire, l'acier-manganèse est très dur ; il raye facilement l'acier non durci par la trempe.

Module d'élasticité. — Le module d'élasticité (module de Young) a été déterminé par étirage direct. Les expériences ont été faites avec le fil d'acier-manganèse de dureté ordinaire et avec le même fil recuit par un brusque refroidissement.

Une longueur de 4 mètres était suspendue à un crampon de forme nouvelle bien construit, imaginé et fait pour moi par MM. Booth frères, de Dublin, et les lectures étaient faites avec un excellent cathatomètre. La flexion du support sous la tension maximum a été examinée avec soin et trouvée inappréciable.

On appliqua au fil un poids initial de 2,000 grammes et on augmenta le poids par dix mille grammes jusqu'à quarante mille. Avec le poids maximum, il n'y eut pas équilibre, l'index revenant avec précision au zéro lorsqu'on enlevait les poids.

On a fait trois élongations dans chacune des cinq séries d'observations, la moyenne de ces quinze essais donnant un module de 16,800 *kilogrammes par millimètre carré.*

On fit une autre série d'observations avec une tension initiale de 5,000 grammes. En ajoutant à ce poids 38 kilogrammes par intervalle, la moyenne de trois séries d'observations ainsi faites donne un nombre sensiblement plus élevé, savoir 17,130 kilogrammes par millimètre carré.

M. M'Cowan B. Sc., le démonstrateur de physique au Collège de science, a fait, de son côté, une série d'observations précises; le nombre qu'il a obtenu était un peu plus bas, savoir 16,740 kilogrammes par millimètre carré.

La moyenne de ces trois séries d'expériences conduit au même nombre que la moyenne des quinze expériences premières, savoir :

16,800 kilogrammes par millimètre carré,

ou 16.80×10^6 grammes par centimètre carré, ce qui peut être pris comme le module du fil d'acier-manganèse dur. — Le diamètre du fil employé était 0.98 millimètre, et la longueur de la partie observée 3,455 mètres.

On a essayé ensuite le fil de manganèse doux. On a fait six séries d'expériences à trois ou quatre élongations dans chacune; la moyenne de vingt élongations a donné le module de :

16,710 kilogrammes par millimètre carré,

un peu plus faible que celui du fil dur.

Ces nombres sont au-dessous de ce que j'attendais. Le fer a un module de 16,810 kilogrammes par millimètre carré. Le fil d'acier varie de 18,810 à 20,490 kilogrammes par millimètre carré, ce dernier nombre donné par le fil de piano-forte.

Mais ce degré d'extensibilité comparativement élevé de l'acier-manganèse est pour beaucoup d'objets un avantage considérable, car il rend cette substance capable de résister à une tension brusque sans fracture.

Tension de rupture. — On a fait ensuite des expériences sur la tension de rupture du fil. Le dynamomètre dont j'ai fait usage avait été éprouvé et jugé correct. Une expérience comparative fut faite avec du fil d'acier pour piano-forte de 0.027 pouce en diamètre. Ce fil se rompit à la tension de 150 livres correspondante à une tension de brisure de 54 à 63 tonnes par pouce carré.

La ténacité du meilleur fil d'acier pour piano-forte est la plus grande connue et s'élève à 150 tonnes par pouce carré.

Le *fil d'acier manganèse doux* nº 19 S. W. G. — ou 0.96 millimètre en diamètre (ce qui donne une section de 0.00125 pouce carré) — se brisa sous la tension de 124 livres avec 18 pour 100 d'élongation; cette élongation est vraiment remarquable : elle est de 4 centimètres sur 22 centimètres. Cette tension de rupture est équivalente à 48.8 tonnes par pouce carré.

Le *fil dur* de même diamètre a présenté une ténacité beaucoup plus grande et une beaucoup moindre élongation. La première expérience a donné une tension de rupture de 280 livres ou un huitième de tonne, ce qui correspond à l'énorme *tension de rupture de* 110.2 *tonnes par pouce carré.* Une seconde expérience a donné une tension de rupture de 278 livres qui correspond à 109.4 tonnes par pouce carré avec une élongation de très peu plus de 1 pour 100.— Le fil d'acier ordinaire que j'ai soumis à la même épreuve s'est allongé du double de cette quantité.

Des expériences sur la tension de rupture des barres de cet acier ont aussi été faites par M. Barnaby, inspecteur de l'Amirauté à Sheffield; il a trouvé que l'échantillon d'acier-manganèse dont il a fait l'étude possédait une ténacité de 67 tonnes par pouce carré, avec le nombre extraordinaire de 44 pour 100 d'élongation avant la rupture.

Tout élevé que soit ce nombre, celui que j'ai obtenu pour le fil était beaucoup plus élevé, et réellement d'une élévation si remarquable que je souhaitais non sans inquiétude une détermination indépendante avec un autre dynamomètre. M. H. A. Iwatt, ingénieur des locomotives des ateliers du grand chemin de fer du Sud et de l'Ouest, à Inchicore, entreprit gracieusement cette détermination pour moi, parce que, dans les ateliers, un nouvel et très précis dynamomètre avait été construit récemment. — M. Iwatt a trouvé mes nombres parfaitement corrects et m'a envoyé le rapport suivant :

G. S. et W. R. — Département des locomotives, ateliers d'Inchicore, Dublin.

EXPÉRIENCES.	DATE.	ESPÈCE DE MATIÈRE, ETC.	NUMÉRO de la jauge du fil.	SECTION en pouces carrés.	TENSION DE RUPTURE. LIVRES.	TENSION DE RUPTURE. Tonnes par pouce carré.	APPARENCE de la fracture.
1	13 décembre.	Fil d'acier manganèse du prof. Barrett.	19	0.00125	291	103.8	Dure et aigre.
2					310	110.7	
3					302	107.9	

En raison de la nature extrêmement cassante du métal, l'élongation n'a pu être évaluée.

Signé : H.-A. Iwatt, ingénieur des locomotives.
Certifié par C. Irivin.

M. Iwatt a, de plus, éprouvé un échantillon de fil plus gros, jauge nº 13; mais j'avais précédemment altéré cet échantillon en essayant l'effet du chauffage à la chaleur blanche et de l'immersion dans l'eau froide, ce qui a rendu le fil doux. — Cet échantillon, dans son état d'acier doux, M. Iwatt l'a trouvé capable d'une tension de brisure de 47.4 tonnes par pouce carré, à peu près la même que j'avais trouvée pour le fil fin d'acier doux.

M. Iwatt essaya de le durcir et m'écrit : « En chauffant le fil nº 13 au rouge et le laissant refroidir très lentement, on a, je crois, l'unique moyen de le durcir. »

Cette opération a rendu le fil dur et cassant et a paru diminuer sa ténacité, car ce même fil s'est alors brisé sous la tension de 38.3 tonnes par pouce carré.

Il sera intéressant de comparer la ténacité du fil d'acier-manganèse, en grammes, par centimètre carré, avec celle de l'acier et du fer. — D'après sir W. Thomson (article « Élasticité », *Encyc. britann.*, nouvelle édition), la ténacité sous tension de rupture est :

Fil de fer	625 à 651	grammes $\times 10^4$	par centimètre carré.
— d'acier	859 à 991	$\times 10^4$	—
— de piano (le meilleur)	2,362	$\times 10^4$	—
— — (ordinaire)	1,851	$\times 10^4$	—
— d'acier-manganèse dur	1,735	$\times 10^4$	—

Les deux dernières déterminations sont les miennes.

Résistance électrique. — J'ai déterminé ensuite la *conductivité électrique* du fil. Pour cela, j'ai employé le fil nº 19 — 0.96 millimètre de diamètre — sur une longueur de 510 centimètres. Ce fil possédait une résistance de 5.22 ohms, c'est-à-dire, pour la pratique, 1 ohm par mètre. — La résistance du fil dur était exactement la même que celle du fil doux.

La résistance spécifique était 0.000077 d'un ohm ou 77,000 unités C.G.S. pour un centimètre cube. C'est un nombre très élevé. La résistance du fer ordinaire est 9,827 C.G.S. et celle du fil d'argent d'Allemagne 21,170 C.G.S. par centimètre cube.

Des expériences sont en cours pour déterminer jusqu'à quel point la résistance est modifiée par les variations de température; mais, en tout cas, la résistance du fil d'acier-manganèse, si remarquablement élevée, conduit à une application utile de cette substance pour la construction de cylindres de résistance pour l'éclairage électrique et d'autres applications.

J'arrive maintenant à la propriété la plus intéressante de cet acier, — son inertie magnétique.

Coefficients magnétiques. — M. Bottomley, dans sa note lue devant l'Association britannique et dont j'ai parlé, a fait savoir qu'il avait soumis le barreau d'acier-manganèse à une énorme force de magnétisation (de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire pour saturer l'acier ordinaire), et, après la magnétisation de l'acier-manganèse, il a déterminé l'intensité de son magnétisme par la déviation d'un magnétomètre à miroir.

Le nombre ainsi obtenu a montré un moment magnétique :

$$\mu = 2.55 \text{ unités C. G. S.}$$

En divisant ce nombre par le poids de l'acier, nous obtenons le magnétisme par gramme, qui est 0.013 unités C. G. S.

L'acier ordinaire présente un nombre variant de 40 à 60 et même plus de 100 unités C. G. S. par gramme.

D'après cela, le rapport d'intensité du magnétisme dans l'acier-manganèse est à celle de l'acier ordinaire comme 1 à 3,000 et même 1 à 7,700 dans les meilleures qualités.

Ainsi, l'intensité de magnétisme qui peut être donnée à l'acier-manganèse est, on peut dire, 5,000 fois moindre que celle dont on peut douer l'acier de qualité moyenne; en d'autres termes, l'acier étant 100,000, l'acier-manganèse est 20.

Ceci se rapporte au degré de magnétisme permanent qui peut lui être attribué. Il est important de connaître le coefficient ou magnétisme *induit* de ce corps remarquable. Ce coefficient, désigné par K, est le rapport de l'intensité de magnétisation induite à la force magnétisante du champ, ou $K = \frac{r}{H}$; ce qui est aujourd'hui généralement nommé la *susceptibilité magnétique* de la substance.

La détermination expérimentale de cette constante, pour un corps aussi faiblement magnétique que l'acier-manganèse, s'est montrée une tâche plus difficile que je ne l'avais présumé, parce qu'il est à peine comparable avec le fer, et, par conséquent, comme les grains et les pierres pesantes dans une même balance.

J'ai d'abord essayé la méthode de torsion adoptée par Faraday dans la détermination de la force magnétique des corps magnécristalliques et décrits par lui dans la dernière de ses « Recherches expérimentales sur l'électricité » (*Transact. philosophiques*, 1855).

Un fil de platine suspendu à une tête de torsion graduée a porté l'échantillon dont je faisais l'étude dans un champ puissant et uniforme obtenu par un grand électro-aimant. Un cercle gradué était placé sous l'objet étudié, le zéro coïncidant avec la position axiale de l'objet. En excitant l'électro-aimant et tournant ensuite la tête de torsion, l'objet était écarté de sa position axiale et finissait par atteindre une position d'équilibre instable où il oscillait brusquement autour de la position axiale, mais avec ses extrémités renversées. Le degré de torsion exigé, *moins* l'angle de renversement, était employé par Faraday pour « mesurer la force qui sollicite le corps à garder sa position axiale », c'est-à-dire qu'il est une mesure relative du magnétisme induit dans le corps ou de sa susceptibilité.

Un seul exemple parmi beaucoup d'expériences montrera le fonctionnement de cette méthode. Un bout de fil d'acier-manganèse de 2.15 millimètres en diamètre et de 44 centimètres en longueur a été suspendu par un fil de platine attaché à une tête de torsion dans un champ magnétique uniforme et constant. En tournant la tête de torsion, l'angle de renversement a été trouvé de 60° et la torsion nécessaire pour y parvenir était 158°. De là, 158°, 60° ou 98° est la force réelle de torsion employée.

Avec un bout de fil de fer fin de la même longueur exactement et de 0.2 millimètre en diamètre, l'angle de renversement était 70° et la torsion nécessaire 320°. D'où 320°-70° ou 250° était la force requise en ce cas.

Le rapport des forces des deux corps est, par conséquent, :: 1 : 2.5.

Le rapport des volumes des deux substances doit être comme les carrés de leurs diamètres, ou :: 1 : 115.

En admettant que le moment magnétique augmente comme le volume des corps, le rapport des forces multiplié par le rapport des volumes exprimera le rapport des susceptibilités des deux corps, qui donne :

1 : 287.

Il y a néanmoins quelques objections à la méthode d'expérience, parce que l'angle de renversement n'est pas le même, et, par suite, la distribution magnétique à deux différents angles ne peut être la même dans les deux cas.

La méthode suivante est à l'abri de cette objection. La force requise pour tourner chacune des deux substances jusqu'à un très petit angle donné, lorsqu'elles sont suspendues dans un champ magnétique de force constante, est connue. — Cette valeur (moins l'angle de déviation), multipliée par le rapport des volumes des deux corps, donnera le nombre cherché.

Un miroir a été attaché à la nacelle soutenant le corps, et, au moyen d'une lampe et d'une échelle, on a pu obtenir une mesure très précise de l'angle auquel la substance était tournée. — Un courant constant de 7 ampères 1/2 a été employé pour magnétiser

l'électro aimant, et un champ uniforme a été obtenu entre deux larges pièces polaires verticales. — La torsion requise pour tourner l'acier-manganèse de 18° a été dans une expérience 42°,5, et, dans une autre, 42°,3, ou en moyenne 42°,4. La torsion nécessaire pour tourner le fil de fer fin, du même angle, a été 94°. Celle-ci, diminuée de l'angle de déclinaison, donne le rapport 1 : 3.

Dans un champ plus puissant, les nombres ont été 66° et 68°, ou en moyenne 67° pour le manganèse, et 155.5 à 156.5 pour le fer, en moyenne 157 dans le rapport de 1 à 2.8.

Les volumes des corps étant :: 1 : 115, la première expérience donne le rapport des susceptibilités :: 1 : 345, et la dernière :: 1 : 322.

D'après cela, nous pouvons dire que l'acier-manganèse a environ trois cent fois moins de susceptibilité magnétique que le fer doux, ou que, le fer étant 100,000, le manganèse-acier sera d'à peu près 300, — nombre très différent, observons-le, de celui qui a été obtenu par M. Bottomley pour l'intensité de magnétisation permanente des deux corps.

On a fait ensuite un petit nombre d'expériences pour déterminer jusqu'à quel point cette méthode prouvait que le moment magnétique est directement proportionnel au volume de la substance. On a coupé une demi-douzaine de bouts de fils d'acier-manganèse fin de longueurs égales et on a déterminé la force de renversement et l'angle correspondant pour chaque cas. L'angle étant de 60°, les forces de renversement, diminuées de cet angle, ont été les suivantes :

	Force de renversement.	Force par pièce.
Pour 1 pièce	132	132
Pour 2 pièces	236	118
Pour 3 pièces	400	133
Pour 4 pièces	538	134
Pour 5 pièces	664	133
Pour 6 pièces	793	132

En divisant la force de renversement par le nombre des pièces dans chaque cas, nous obtenons la force par pièce, comme on le voit dans la dernière colonne.

A l'exception de la seconde expérience, — qui est évidemment fautive, — on voit que les forces sont directement proportionnelles au nombre des pièces, et, par suite, au volume du corps.

Depuis que j'ai commencé cette recherche, le docteur J. Hopkinson m'a envoyé un mémoire sur la « Magnétisation du fer », lu devant la Société royale de Londres en avril 1885. Jusqu'à la réception de ce mémoire, je n'étais pas informé des expériences faites par le docteur Hopkinson sur les propriétés magnétiques de l'acier-manganèse. La méthode adoptée par le docteur Hopkinson pour déterminer la susceptibilité magnétique était entièrement différente de celle que j'ai employée et consistait à mesurer le courant induit engendré par l'éloignement brusque d'un petit rouleau de fil qui entourait le barreau de fer ou d'acier en expérience, lequel barreau avait été préalablement soumis à un courant puissamment magnétiseur.

Le maximum de magnétisation du fer forgé et de l'acier-manganèse (à 12.36 pour 100 de manganèse) déduit des nombres du docteur Hopkinson est :: 1441 : 5.6 ou :: 258 : 1.

Ces nombres sont en parfait accord avec ceux que j'ai obtenus, savoir :: 330 : 1 pour l'acier contenant 13.75 pour 100 de manganèse. En considérant les grandes différences des nombres dans la table donnée par le docteur Hopkinson, je suis porté à croire que ce rapport est un peu moins digne de confiance que celui que j'ai donné.

Autres propriétés magnétiques. — Il était intéressant d'établir pourquoi la présence de ce pourcentage de manganèse dans l'acier le prive des autres propriétés magnétiques bien connues.

Comme on pouvait s'y attendre, il ne présentait aucune élongation par la magnétisation. Il ne présenta point le tic-tac ou le son magnétique qui se fait entendre lorsque le fer, l'acier, le nickel ou le cobalt sont aimantés ou désaimantés. Une question plus

intéressante était celle de savoir s'il offrirait l'expansion anormale et l'échauffement consécutif qu'on observe dans le fil de fer et d'acier pendant le refroidissement, à une certaine température critique, après avoir été chauffés à la chaleur blanche.

J'ai montré que ces phénomènes coïncident avec cette température où l'état magnétique des métaux, détruit par une température élevée, se reproduit en refroidissant.

Des expériences très soigneusement faites avec le fil d'acier-manganèse chauffé au blanc éblouissant ont établi le fait qu'aucune trace de ce maintien anormal, pendant le refroidissement, ne se présentait avec cette substance. Ici, nous avons donc un chaînon singulier et important entre l'état magnétique d'un corps et son expansion brusque et passagère en le rechauffant lorsqu'il arrive à une température critique.

De même que l'acier-manganèse, les métaux non magnétiques — le platine, le cuivre, l'argent d'Allemagne, l'argent et l'or en fils — ne présentent pas ce phénomène.

J'ai bon espoir que les expériences ici décrites deviendront le point de départ de recherches plus étendues. Lorsqu'on se rappelle que 13 pour 100 d'un métal non magnétique — *en mélange mécanique* avec le fer ou l'acier — ne produit qu'une altération très légère de l'état magnétique de ce dernier, et lorsqu'on envisage ensuite la profonde modification apportée par environ 13 pour 100 de manganèse (métal faiblement magnétique lui-même) lorsqu'il est *allié* à l'acier, on est conduit à des réflexions sur la nature du magnétisme, et la raison du pouvoir de l'union chimique pour détruire l'état magnétique.

L'acier-manganèse a presque la même susceptibilité magnétique que l'oxyde ferrique; l'argent d'Allemagne, d'une manière analogue, est lui-même inerte magnétiquement. C'est un alliage de bronze avec le nickel, métal magnétique. — Pourquoi cela? Les courants théoriques d'Ampère sont-ils isolés dans le fer par les molécules de manganèse et empêchent-ils ainsi le mouvement moléculaire qui accompagne invariablement l'acte de l'aimantation? Et si c'est ainsi, comment? La résistance électrique de l'acier-manganèse, en somme, est à peine 8 fois moindre que celle du fer; mais le pouvoir magnétique est plus de 300 fois moindre.

Ces expériences ont autant d'intérêt pour la pratique que pour la théorie. D'après sa grande ténacité et ses propriétés magnétiques négatives, l'acier-manganèse est éminemment apte à la construction de ces parties des machines où les propriétés magnétiques du fer ou de l'acier sont un sérieux désavantage, par exemple pour les plaques d'assise des dynamos.

En outre, comme tout le monde le sait, la déviation du compas sur les vaisseaux en fer est un grave danger pour la navigation, plus spécialement en raison du caractère variable du magnétisme sous-permanent dû au fer dur et à l'acier; l'usage de l'acier-manganèse pour la construction des vaisseaux en fer et des cuirassés pour la flotte, pour les ancres et les chaînes-câbles de tous les navires, suggère une manière simple de revenir à la sécurité magnétique de nos vaisseaux en bois sans sacrifier les avantages du fer.

APPAREIL DE LABORATOIRE POUR DISTILLATIONS FRACTIONNÉES DE M. P. MONNET

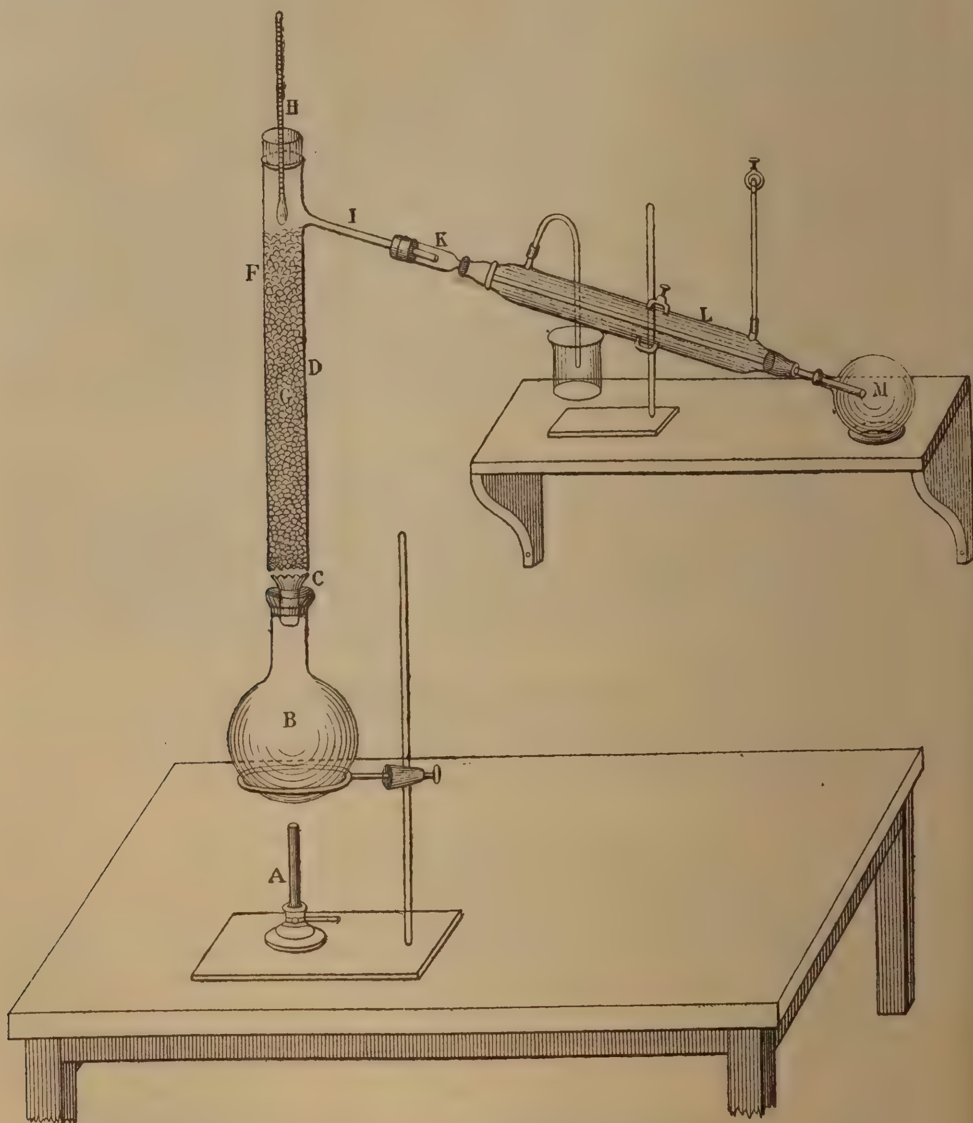
Jusqu'à présent, il est considéré comme impossible d'obtenir par distillation fractionnée dans les laboratoires des séparations de liquides volatils mélangés, aussi complètes que celles produites dans les immenses appareils distillatoires à colonnes employés dans l'industrie.

L'appareil dont suit la description et le dessin est d'une construction facile et économique et donne des résultats comparables à ceux des grands appareils industriels.

Comme exemple, ainsi qu'on le verra plus loin, il est possible, d'un mélange contenant

parties égales d'eau et d'alcool, de retirer ce dernier en majeure partie à 95° centésimaux en opérant sur 300 centimètres cubes de liquide seulement.

Quel que soit, du reste, la teneur en alcool du mélange aqueux, il est possible, sui-



A. Bec Bunsen.
B. Ballon de verre.
C. Entonnoir ondulé.
D. Rondelle toile métallique.
F. Tube en colonne de verre.
G. Grenaille métallique.
H. Thermomètre.
I. Tubulure de dégagement.
K. Tube condensateur des vapeurs.
L. Réfrigérant plein d'eau froide.
M. Récipient.

vant la rapidité de la distillation, d'obtenir d'emblée l'alcool à une richesse variant de 90°-95° centésimaux, étant admis, bien entendu, que la quantité de liquide à distiller sera suffisante pour imprégner d'abord entièrement d'alcool concentré les globules métalliques de la colonne et atteindre ensuite le condensateur.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Il se compose :

D'un tube ou colonne en verre de 0 mèt. 35 à 0 mèt. 40 de hauteur sur 28 à 35 millimètres de diamètre intérieur, rempli de grenaille métallique ou de fragments de verre ou de silex pour les liquides acides.

Le tube porte à sa partie inférieure un étranglement ou diminution de diamètre de 5 millimètres qui permet de le fixer par un bouchon ajusté au col d'un ballon de verre.

Au-dessus de la partie rétrécie se trouve un entonnoir de verre dont les bords sont ondulés pour permettre le retour des liquides non condensés, tout en retenant la grenaille métallique qui remplit le tube.

De préférence, on emploie du plomb de chasse ordinaire en raison de la facilité que l'on a de se le procurer à toutes les grosseurs voulues.

Le tube est rempli d'abord à moitié de sa hauteur environ avec du plomb de chasse nº 4; puis, sur le plomb, on glisse une rondelle de toile métallique en cuivre rouge, le restant du tube est rempli avec du plomb nº 6 d'un plus petit diamètre jusqu'à une distance de 25 millimètres au-dessous de la tubulure de départ des vapeurs; on peut, pour des liquides très volatils, augmenter la hauteur du tube ou colonne et y introduire successivement des plombs 4, 6, 8 et 10, chaque numéro étant séparé par la rondelle de toile métallique. Ces rondelles ont pour but de séparer les numéros des grenailles quand le tube est vidé pour le nettoyer.

Le tube porte à 5-6 centimètres environ de son orifice supérieur une petite tubulure de dégagement soudée, au moyen de laquelle on met la colonne séparatrice en communication avec un condensateur quelconque, serpentin métallique ou tube de verre avec réfrigérant dans lequel peut circuler de l'eau.

Enfin, dans le bouchon qui ferme l'orifice supérieur du tube, on place un thermomètre dont la boule, placée immédiatement au-dessus des globules métalliques, mais sans les toucher, indique la température des vapeurs avant leur condensation.

Le chauffage se fait au moyen d'un bec Bunsen ordinaire et doit être très attentivement surveillé jusqu'au moment où la distillation est en marche normale.

Si le chauffage est trop actif au début, il peut arriver que les vapeurs dégagées en trop grande quantité avant que tout le métal intérieur soit échauffé, refoulent brusquement le liquide condensé dans la colonne et le projettent dans le récipient.

Pour les liquides facilement condensables, comme les hydrocarbures à point d'ébullition élevé, l'aniline, la toluidine, etc., il est bon d'entourer le ballon d'une toile métallique et la colonne elle-même doit être protégée contre un rayonnement trop intense par une enveloppe de gros papier fixé par des étiquettes gommées.

D'une manière générale, la puissance séparatrice de l'appareil est proportionnelle à la surface totale des fragments ou grenailles métalliques et au plus grand coefficient de conductibilité pour la chaleur des fragments formant la colonne.

Résultats obtenus avec un séparateur de 0 mèt. 35 de hauteur sur 35 millimètres de diamètre, garni moitié hauteur de plomb nº 4 et le surplus de plomb nº 6, séparés par une rondelle de toile métallique en cuivre rouge :

1° 2 *distillations d'alcool.*

1. 300 centimètres cubes d'alcool à 52°,5 de l'alcoomètre centésimal déterminés à + 15° centigrades, contenant, par conséquent, en volume :

Alcool absolu...............................	160,6	} 300 centimètres cubes,
Eau..	139,4	

ont donné avec l'appareil par une distillation rapide :

170 c. c. 10 alcool à 91° centésimaux, soit en alcool absolu	143,75	160 c. c. 6.
36 c. c. 80 alcool à 40°,5 centésimaux, soit en alcool absolu	13,83	
Perte	3,02	

2e distillation.

300 centimètres cubes d'alcool à 46°,5 centésimaux contenant :

Alcool absolu	140	300 centimètres cubes,
Eau	160	

ont donné avec le séparateur, par une distillation lente, 137 centimètres cubes alcool à 93°,5 centésimaux,

Soit en alcool absolu	128 »	140 centimètres cubes.
15 centimètres cubes alcool à 50° centésimaux	7,50	
Perte	4,50	

Avec un séparateur contenant quatre numéros de grenailles de plus en plus faibles, comme précédemment indiqué, on arrive à obtenir l'alcool jusqu'à 95° centésimaux.

Pour arriver d'emblée à obtenir la concentration maximum de l'alcool, la grenaille contenue dans le tube doit être sèche; si elle est mouillée, il est nécessaire de distiller jusqu'au moment où la température indiquée par le thermomètre *ne s'abaisse plus.*

On enlève alors le bouchon auquel est fixé le thermomètre et on verse dans la colonne le liquide déjà distillé. Après cette opération, la température se maintient constante, et si l'on opère lentement et avec précaution, on atteindra les 95 pour 100 de l'alcool total, puis le thermomètre montera très brusquement de 80° à 100°.

2° *Distillation d'un mélange composé de :*

Benzine pure distillant entièrement de 80° à 81°	200 gr.	300 grammes.
Toluène pur distillant entièrement de 110° à 111°	100 gr.	

On a obtenu :

Partie distillant entre 80°-82°	140 gr.	Benzine.
— — 84°-96°	45 gr.	70 grammes mélange de benzine et de toluène.
— — 96°-110°	25 gr.	
— — 110°-111°	50 gr.	90 grammes toluène.
Partie restant dans la colonne	40 gr.	

La partie de 140 grammes benzine distillée dans un appareil ordinaire passe entièrement entre 1° 1/2; c'est donc de la benzine sensiblement pure.

La portion de 50 grammes, distillée dans un appareil ordinaire, distille entièrement entre 1° centigrade; c'est donc du toluène pur.

3° *Distillation d'un mélange de :*

Alcool méthylique distillant entre 63°-64° ..	200 gr.	300 grammes.
Acétone distillant de 54° 1/2 à 55° 1/2	100 gr.	
Partie distillant entre 57°-58°	81 gr.	
— — 58°-61°,5	84 gr.	
— — 61°,5-64°	108 gr.	
Restant dans la colonne	27 gr.	

Trois distillations semblables ont été faites chacune sur un mélange comme ci-dessus de 300 grammes.

A chacune on a séparé le produit distillant entre 57° à 58°, soit en tout, pour les trois, 243 grammes.

Ces 243 grammes, distillés dans l'appareil, ont donné à nouveau :

Acétone distillant entre 54° à 56°.................... 145 grammes.

lequel passe en un degré dans un appareil distillatoire ordinaire.

Soit 48.33 pour 100 de tout l'acétone contenu dans le mélange primitif de 900 grammes.

Par des passages successifs dans l'appareil des autres portions fractionnées, on arriverait donc à la séparation complète de l'acétone et de l'alcool méthylique, sauf une partie intermédiaire assez faible.

4° Distillation d'un mélange aniline et orthotoluidine.

Aniline pure distillant entre un degré.....	150 gr.	300 grammes.
Toluidine pure — —	150 gr.	

On a obtenu :

A. — 1re partie distillant de	182°-184°..........	50 gr.	300 grammes.
2e — —	184°-186°..........	116 gr.	
3e — —	186°-188°..........	23 gr.	
4e — —	188°-190°..........	14 gr.	
5e — —	190°-192°..........	22 gr.	
6e — —	192°-194°..........	50 gr.	
7e — Résidu et perte	....	25 gr.	

B. — La 2e partie, soit 116 grammes, a été distillée dans l'appareil et a donné :

1re partie distillant de	182°-184°..........	77 gr.	116 grammes.
2e — —	184°-186°..........	14 gr.	
3e — Résidu	....	25 gr.	

On a réuni les parties :

A. — N° 1 distillant de 182°-184°..............	50 gr.	127 grammes.
B. — N° 1 distillant de 182°-184°..............	77 gr.	

et on a obtenu :

C. — N° 1 distillant de 182°-183°..............	98 gr.	127 grammes.
Résidu	29 gr.	

C'est donc sur un mélange primitif de 300 grammes d'aniline et de toluidine à parties égales duquel, par trois distillations, on a retiré à l'état de pureté environ 2/3 de l'aniline employée.

En séparant les résidus, on arrive également, par trois distillations comme ci-dessus, à obtenir la toluidine distillant entièrement entre 1° centigrade.

Ces alcaloïdes peuvent être considérés comme purs à 2 pour 100 près, car l'addition de 2 pour 100 de l'un à l'autre comporte une différence de moins de 1° centigrade à l'essai ordinaire par distillation, différence difficile à constater, vu les indications variables des thermomètres entre eux.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Brevet M n° 4235.

Inscrit le 14 janvier 1886 (?). — Exposé le 28 mars 1887.

Procédé de préparation d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique et de chlore, à l'aide du chlorhydrate d'ammoniaque.

Par LUDWIG MOND, à Londres. N. W., avenue Road Regents Park.

Objet du brevet :

1) Procédé de préparation de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique et du chlore au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, consistant à volatiliser ce sel et à faire passer ses vapeurs sur des oxydes de nickel, cobalt, fer, manganèse, aluminium, cuivre ou magnésium, seuls ou mélangés entre eux ou mélangés à d'autres substances qui n'interviennent qu'indirectement dans la réaction comme agents de division mécanique ; au contact de ces oxydes chauffés à une température convenable, l'acide chlorhydrique se trouve fixé, tandis que l'ammoniac se dégage — pour recueillir complètement AzH^3, on finit par produire dans l'appareil un vide partiel, au moyen d'une pompe, ou bien on le balaie à l'aide d'un gaz inerte ; — en faisant passer ensuite dans l'appareil un courant d'air ou de vapeur d'eau, à température convenable, le produit de la première réaction se décompose et fournit de l'acide chlorhydrique ou du chlore, tandis que l'oxyde initial se trouve régénéré.

2) Lorsque l'on fait usage pour les réactions ci-dessus des oxydes de fer et de manganèse, emploi d'un courant de gaz réducteur pour ramener au degré d'oxydation initial les sels de fer ou de manganèse, résidus de la formation du chlore.

Description :

Dans un four à flamme directe, ou chauffé avec les gaz d'un foyer quelconque, sont disposées des cornues cylindriques en fonte, doublées intérieurement avec des plaques de composition ou un émail résistant au chlore et à l'acide chlorhydrique. Ces cornues sont maçonnées dans les parois du four, de manière à ce que leurs deux extrémités soient accessibles et sur un plan incliné de 21 à 30°. Les fonds sont mobiles et portent des amorces pour les tubes d'arrivée ou de dégagement des produits gazeux.

On remplit les cornues à moitié environ, avec de l'oxydule de nickel ou tout autre oxyde ou mélange préparé suivant 1). On chauffe ensuite jusque vers 350°, puis on charge l'espace vide des cornues avec du chlorhydrate d'ammoniaque et on lute les couvercles. On porte maintenant la température à 350-400°, jusqu'à ce que tout le sel ammoniac ait été volatilisé. Les vapeurs ou les produits de dissociation de ce sel traversent la couche de réactif et subissent la décomposition indiquée, l'acide chlorhydrique est fixé par l'oxyde métallique et le gaz ammoniac se dégage par les tubes abducteurs fixés au couvercle inférieur de l'appareil ; on le recueille dans l'eau ou on le condense au moyen de sels appropriés. Lorsqu'il cesse de se dégager de l'ammoniaque des cornues, on fait passer dans l'appareil, du haut en bas, un courant de gaz inerte ; on peut se servir à cet effet des gaz de combustion du foyer.

Lorsque cette première phase de l'opération est arrivée à son terme, on porte la température de la cornue à 500 ou 600° environ, suivant la nature du mélange actif avec lequel on opère, et l'on fait passer dans le même sens que précédemment, un lent courant d'air mélangé ou non de vapeur d'eau. Le chlorure métallique formé dans la première réaction se décompose en chlore libre plus ou moins mélangé de gaz chlorhydrique et en oxyde propre à servir à une nouvelle opération.

Lorsque le dégagement de chlore a cessé, on laisse tomber la température jusque vers 400°, on déboulonne le couvercle supérieur et on met en charge une nouvelle dose de sel ammoniac et ainsi de suite.

Si l'on veut éviter la formation d'acide chlorhydrique, de façon à ne dégager que du gaz chlore dans la seconde phase de la réaction, il convient de n'indroduire dans les cornues que de l'air préalablement desséché. Au contraire, si l'on entend préparer de l'acide chlorhydrique, on remplacera le courant d'air sec par un courant de vapeur d'eau.

Si le chlorure métallique engendré est en masse poreuse, il est bon, en même temps qu'on balaie l'ammoniac par un courant de gaz inerte, de réduire la pression dans la cornue pour favoriser la dissociation du chlorure ammoniacal.

Si l'on emploie comme agents de ces réactions des sels de fer ou de manganèse, ceux-ci au contact de l'air chaud passent à un degré d'oxydation supérieur, et au contact des produits de dissociation du sel ammoniac déterminent une oxydation partielle du gaz ammoniac. Pour éviter cette cause de pertes, il convient, avant chaque nouvelle mise en charge, de faire passer dans les cylindres un mélange de gaz réducteurs, tel le gaz des générateurs ou l'hydrogène obtenu par décomposition de la vapeur d'eau au moyen du charbon au rouge. L'oxyde de fer ou de manganèse se trouve ainsi ramené à son degré de combinaison initial.

Brevet n° 5002.

Inscrit le 18 février 1887. — Exposé le 28 mars 1887.

Procédé de préparation d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique et de chlore au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque

Par Ludwig Mond, à Londres. N. W., avenue Road Regents Park.

Addition au brevet précédent.

bjet du brevet :

Procédé de préparation de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique et du chlore au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, consistant à volatiliser ce sel et à faire passer ses vapeurs sur un sel saturé résultant de l'union d'un acide polybasique tel que les acides silicique, borique et phosphorique, avec un oxyde de nickel, cobalt, fer, manganèse, aluminium, cuivre ou magnésium; au contact de ces sels, l'acide chlorhydrique se trouve fixé, tandis que l'ammoniac mis en liberté se dégage — en faisant passer sur le produit de cette réaction, à une température convenable, de l'air, de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, le sel initial se reforme tandis qu'il se dégage du gaz chlorhydrique, du chlore libre, soit isolément, soit en mélange.

Description :

En dirigeant sur l'un des sels ou un mélange des sels précités les produits de dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient la séparation de l'acide chlorhydrique, qui se fixe sur le sel neutre, et de l'ammoniac qui se dégage. La présence de l'acide polybasique, loin de faire obstacle à cette réaction, semble plutôt la favoriser.

Après avoir séparé l'ammoniaque du produit solide de la réaction, soit en faisant un vide partiel, soit en balayant la cornue par un courant de gaz inerte, soit en combinant ces deux moyens, on élève la température de la cornue et l'on y dirige un courant d'air ou d'oxygène sec ou de vapeur d'eau. L'oxyde formé se combine à nouveau au sel acide de l'acide polybasique et reforme le produit initial.

Le chlore libre ou l'acide chlorhydrique dégagé est recueilli ou employé directement comme d'habitude.

La température de réaction dépend du sel que l'on emploie; il faut la déterminer expérimentalement pour chacun d'eux.

Il est avantageux de façonner les sels, comme les oxydes mis en charge, en forme de briquettes ondulées, de boules, de briques creuses, etc., de manière à assurer un contact aussi régulier que possible des gaz ou vapeurs avec les réactifs solides.

BREVETS PRIS A BERLIN CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet D n° 2949.

Inscrit le 21 février 1887. — Exposé le 21 mars 1887.

Matières colorantes tétrazoïques (biazoïques) violettes et bleues obtenues avec la paradiamidodiphénylamine et les acides naphtolsulfoniques.

Par Dahl et C°, à Barmen.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes tétrazoïques par la combinaison de la paratétrazodiphénylamine avec :

I. — 2 molécules d'un acide α- ou β-naphtol, mono ou disulfonique.
II. — 1 molécule de l'un et 1 molécule d'un autre des acides précédents.

Description :

On prépare une solution bi-diazoïque avec :

Diamidodiphénylamine	20 kilogrammes.
Acide chlorhydrique ordinaire	36 kil. 5.
Nitrate de sodium	14 kilogrammes.

Il faut opérer en liqueur très étendue et froide.

Après quelques heures de repos, on fait couler la liqueur ci-dessus dans une dissolution maintenue continuellement ammoniacale et refroidie à 5° environ, contenant le sel de sodium de l'acide α-monosulfonique du β-naphtol ou le sel de sodium de l'acide de Schæffer à raison de :

Sel sodique de l'acide naphtolmonosulfonique	49 kilogrammes.

La formation de la matière colorante commence immédiatement. Après 24 heures de contact on l'isole et on la purifie suivant les procédés habituels.

La couleur dérivée de l'acide α-monosulfonique du β-napthol est assez aisément soluble dans l'eau ; celle qui dérive de l'acide β-napthol sulfonique de Schæffer est au contraire peu soluble.

Si l'on remplace, dans la préparation ci-dessus, les dérivés β-naphtol par les acides α-naphtolsulfoniques, soit celui qui correspond à l'acide naphtionique, soit celui que l'on obtient avec le naphtilidam de Laurent, on donne naissance à des matières colorantes assez solubles dans l'eau et qui teignent la laine, sur bain acide, en nuances bleues à reflets rouges.

En remplaçant, dans la même préparation, les 49 kilogrammes de naphtolsulfonate de sodium par :

β-naphtoldisulfonate de sodium	70 kilogrammes,

on obtient avec le sel pour rouge une couleur bleue, avec le sel pour jaune une couleur violette.

Le second groupement diazoïque de la tétrazodiphénylamine ne réagit pas instantanément avec l'acide naphtolsulfonique en présence. On peut mettre à profit cette circonstance pour préparer des composés mixtes. On versera par exemple la dissolution bidiazoïque obtenue comme dessus dans une liqueur contenant :

α- ou β-naphtolmonosulfonate de sodium .... 24 kilog. 5,

puis, après quelques heures de contact, on ajoutera une dissolution de :

β-naphtoldisulfonate de sodium..................... 35 kilogrammes.

On peut aussi procéder inversement et fixer d'abord le second sel. Les couleurs ainsi obtenues teignent en nuances violettes plus ou moins bleutées.

Toutes les matières colorantes de ce groupe sont solides au lavage et à la lumière. Elles se fixent lentement sur les fibres animales, en bain acide.

Brevet F n° 3132.

Inscrit le 19 février 1887. — Exposé le 21 mars 1887.

Procédé de préparation d'éthers d'acides acétoniques et de kéto-kétones par l'action de deux éthers l'un sur l'autre ou d'un éther sur une acétone, en présence d'alkylates de sodium.

FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1) Préparation d'éthers d'acides acétoniques par l'action de l'éther carbonique (carbonate d'éthyle) sur l'acétone, l'acétophénone ou la nitracétophénone, en présence d'un alkylate de sodium.

2) Préparation d'éthers d'acides acétoniques en faisant réagir les éthers alkylés des acides acétique, butirique, ou valérianique, en présence d'alkylates de sodium, sur les éthers alkylés des acides benzoïque, nitrobenzoïque, diméthylamidobenzoïque ou phtalique.

3) Préparation de kéto-kétones en faisant réagir les éthers des acides benzoïque, nitrobenzoïque, diméthylamidobenzoïque ou phtalique, en presence d'alkylates de sodium, sur l'acétone, l'acétophénone ou la nitracétophénone.

Description :

Les exemples suivants expliquent notre nouveau brevet et font connaître, dans ses détails, le mode opératoire à suivre. Exemple de préparation d'un éther d'acide acétonique.

On chauffe pendant une ou deux heures, au bain-marie, un mélange de :

Éthylate de sodium..	1 molécule.
Benzoate d'éthyle..	1 —

A la bouillie épaisse qui se forme, on incorpore :

Acétate d'éthyle.. 2 molécules.

On maintient le mélange au bain-marie pendant un ou deux jours. On reprend le produit de la réaction par l'acide acétique cristallisable puis on étend d'eau; on recueille l'huile qui se sépare, on la lave à l'eau, puis, avec une dissolution étendue de carbonate de sodium, on sèche sur carbonate de potassium et on rectifie dans le vide.

Il passe d'abord de l'éther acétique, puis de l'éther benzoïque. Enfin, on distille le pro-

duit de la réaction, l'éther benzoylacétique. Celui-ci offre toutes les propriétés de celui que Bayer et Perkin on préparé avec l'éther phénylepropiolique (1).

On obtient le même éther en chauffant pendant longtemps à 100° centigrades.

Éthylate de sodium	1 molécule.
Carbonate d'éthyle	1 —
Acétophénone	1 —

On reprend comme précédemment par l'acide acétique radical et l'on purifie par distillation dans le vide.

L'éther benzoylacétique a pour formule :

$$C^6H^5.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5.$$

Exemple de préparation d'une kéto-kétone.

On mélange intimement :

Éthylate de sodium	1 molécule.
Acétophénone	1 —
Benzoate d'éthyle	1 —

Il suffit d'abandonner ce mélange à lui-même à la température ordinaire. Au bout de quelques heures, il est pris en une masse cristalline jaune. Ces cristaux représentent le sel de sodium de la benzoylacétophénone (dibenzoyleméthane).

$$C^6H^5.CO-CH^2-CO.C^6H^5$$

On extrait à l'eau froide et l'on déplace la benzoylacétophénone par un courant de gaz carbonique. On l'obtient ainsi presque chimiquement pure, identique à celle que Bayer et Perkin ont préparée (2).

Les éthers benzoïque et carbonique peuvent être remplacés, dans les préparations ci-dessus, par les éthers nitrobenzoïque, phtalique et paradiméthylamidobenzoïque ; l'acétone par ses homologues, l'acétophénone par ses produits de substitution nitrés.

Les éthers d'acides acétoniques et les kéto-kétones ainsi obtenus servent de matières premières pour la préparation de combinaisons qui peuvent être employées comme médicaments.

Brevet B n° 7434.

Inscrit le 21 février 1887. — Exposé le 21 mars 1887.

Matières colorantes tétrazoïques jaunes, rouges et bleues, dérivées de la paraphénylènediamine d'une part, et des acides salicylique et naphtylaminesulfonique d'autre part.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objets du brevet :

1) Préparation des acides para-amidobenzol-azo-salicylique et para-amidobenzol-azo-α-naphtol-α monosulfonique par la réaction de la diazo-acétanilide (dérivé diazoïque de la mono-acétyleparaphenylènediamine) sur l'acide salicylique ou l'acide α-naphtol α-monosulfonique ; le groupe acétyle qui subsiste dans le produit de cette réaction est élimine ensuite par saponification au moyen des alcalis ou des acides.

---

(1) *Berichte*, t. 16, p. 2128.
(2) *Berichte*, t. 16, p. 2134.

2) Les mêmes combinaisons s'obtiennent directement à l'aide du paramidodiazobenzol préparé d'après les indications de Griess (1).

3) Préparation d'une couleur azoïque *jaune*, en combinant le diazo dérivé de l'acide para-amidobenzolazosalicylique avec l'acide salicylique.

4) Préparation de couleurs azoïques *rouges*, en combinant le diazo dérivé de l'acide para-amidobenzolazosalicylique avec l'acide β-naphtylaminemonosulfonique correspondant au monosulfonaphtol de Schæffer ou bien avec l'acide naphtolsulfonique à sel de sodium soluble dans l'alcool préparé suivant le brevet D. R. P., nº 20760.

5) Préparation de couleurs azoïques *bleues* par la combinaison du diazo dérivé de l'acide para-amidobenzol azo, α-naphtol α-sulfonique avec les acides α-naphtol, α-monosulfonique et β-naphtoldisulfonique.

6) Préparation des couleurs azoïques *bleües* du § 5 en diazotant la combinaison amidoazoïque préparée avec le para-amidodiazobenzol et l'acide β-naptol-α-disulfonique (2), et faisant réagir ce diazo dérivé sur l'acide α-napthol α-monosulfonique.

Description :

Les nouvelles matières colorantes dont la préparation fait l'objet du présent brevet résultent de l'union de la tétrazodiphenylamine avec :

a) 2 *molécules d'acide salicylique.* La couleur obtenue teint le coton sur bain légèrement alcalin en rouge-orangé ; la nuance vire au jaune par l'acide acétique, au rouge par les alcalis.

b) 1 *molécule d'acide salicylique et* 1 *molécule d'acide betanaphtylamine-monosulfonique*, correspondant au monosulfo β-naptol de Schæffer, teint le coton en rouge virant à l'orangé sous l'influence de l'acide acétique, au violet par les alcalis.

c) 1 *molécule d'acide salicylique et* 1 *molécule d'acide β-naphtylaminemonosulfonique*, (celui dont le sel sodique est soluble dans l'alcool, d'après notre brevet D. R. P. 20760). Cette couleur teint le coton en rouge et se comporte comme la précédente dans l'acide acétique et les alcalis.

d) 2 *molécules d'acide α-napthol α-monosulfonique*, correspondant à l'acide naphtionique de Piria. Teint le coton en bleu rougeâtre ; la nuance n'est pas modifiée par l'acide acétique, mais vire au bleu pur par les alcalis libres.

e) 1 *molécule d'acide α-naphtol α-monosulfonique* (comme en *d*) et 1 molécule *d'acide β-naphtol α-disulfonique* (sel pour rouge). Teint le coton en bleu sans modification sous l'influence de l'acide acétique ou des alcalis.

Pour préparer ces matières colorantes, on peut partir de l'amidobiazobenzol de Griess (3), ou mieux, du diazoacétanilide de Nietzki (4). On prépare ce dernier avec la monoacétyleparaphenylènediamine que l'on traite par l'acide nitreux. On combine le diazo dérivé formé avec 1 molécule d'acide salicylique ou α-naphtol, α-monosulfonique. En faisant bouillir l'acétylamido-azo dérivé résultant de cette union, avec de l'acide sulfurique faible ou un alcali caustique, on élimine le groupe acétyle et on obtient une molécule amidoazoïque. Avec les composés ci-dessus on prépare ainsi l'acide para amidobenzol azosalicylique : $AzH^2\,C^6H^4.Az^2.C^6H^3.OH.CO^2H$ et l'acide para amidobenzol azo α naphtol α-monosulfonique : $AzH^2.C^6H^4.Az^2.C^{10}H^5.OH.SO^3H$. Ceux-ci se diazotent par leur groupe amidogène et le dérivé diazo-azoïque ainsi formé agit à son tour soit sur une nouvelle molécule d'acide salicylique, soit sur un mono ou disulfonaphtol ou un acide naphtylamènesulfonique.

(1) *Berichte*, t. 17, p. 607.
(2) *Berichte*, t. 17, p. 608.
(3) *Berichte*, t. 17, p. 603.
(4) *Berichte*, t. 17, p. 343.

Exemples de préparation.

I. *Acide para-amidobenzol-azo α-naphtol α-monosulfonique.*

On prépare une dissolution avec :

Paraamidoacétanilide..........................	15 kilogrammes.
Acide chlorhydrique, 21° Baumé..................	45 —
Eau et glace, de chaque	200 —

et l'on diazote avec :

Nitrite de sodium..............................	7 kilogrammes.

dissout dans 3 fois son poids d'eau. Après une heure environ, on verse la liqueur de chlorure de diazo-acétanilide dans une dissolution préparée avec :

Acide α-naphtol-α-monosulfonique...............	25 kilogrammes.
Sel de soude sec..............................	30 —
Eau...	2,000 litres.

On emploie avantageusement l'acide α-naphtol α-monosulfonique obtenu par l'ébullition du diazo dérivé de l'acide naphtionique avec l'eau acidulée.

On titre cet acide dans la liqueur avec le diazobenzol.

Après 24 heures de repos, on déplace la matière colorante formée par le sel. Si l'on chauffe alors la liqueur, l'acide acétylamidobenzol azo α-naphtolamonosulfonique se sépare à l'état cristallin.

Pour la saponification, on fait bouillir pendant quelques heures 40 kilogrammes de ce produit, calculé sec, avec 60 kilogrammes de lessive de soude caustique à 40° Baumé et 500 litres d'eau. On reconnaît que la réaction est à terme lorsqu'un échantillon traité par l'acide nitreux et alcalinisé par le carbonate de sodium prend une couleur bleue pure.

II. *Couleur bleue résultant de l'union du dérivé diazoïque de l'acide para-amidobenzol-azo α-naphtol α-monosulfonique avec l'acide α-naphtol α-monosulfonique* (combinaison *d*).

La liqueur saponifiée de l'exemple précédent, refroidie et diluée, est diazotée par :

Acide chlorhydrique à 20° Baumé.................	120 kilogrammes.
Nitrite de sodium..............................	7 —

Pour que la réaction soit complète, il faut abandonner le mélange, refroidi à 0°-1°, pendant 24 heures au moins. On le coule alors dans une dissolution de :

Acide α-naphtol-α-monosulfonique...............	25 kilogrammes.
Sel de soude sec..............................	60 —
Eau très froide...............................	1000 litres.

Un jour après on précipite la liqueur violette par le sel. La couleur déplacée est purifiée suivant les méthodes habituelles.

III. *Préparation de l'acide para-amidobenzol azo α-naphtol α-monosulfonique avec l'amidodiazobenzol.*

On diazote la paraphénylènediamine dans une liqueur préparée avec :

Chlorhydrate de paraphénylènediamine..................	18 parties.
Eau..	600 —
Acétate de sodium cristallisé.........................	50 —
Acide acétique cristallisable.........................	100 —
Glace..	100 —
Nitrite de sodium.....................................	7 —

La liqueur se colore passagèrement en jaune-vert. On l'essaie de temps à autre à l'aide du bichromate qui colore les liqueurs de paraphénylènediamine en vert; lorsque

cette coloration cesse de se produire, ce qui a lieu au bout d'une demi-heure environ, on fait réagir la dissolution jaune, qui contient le chlorure d'amidodiazobenzol, sur une dissolution de :

Acide α-naphtol-α-monosulfonique	25	parties.
Soude calcinée	120	—
Eau	2,500	—

Après 24 heures environ, on déplace la combinaison amidoazoïque par le sel marin, on la purifie suivant les méthodes usuelles et on l'emploie, comme il est dit dans l'exemple II pour la préparation de matières colorantes doublement azoïques.

Brevet E n° 1841.

Inscrit le 28 octobre 1886. — Exposé le 24 mars 1887.

Préparation d'acide ββ-naphtylamine monosulfonique.

Par Ewer et Pick, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de l'acide ββ-naphtylamine-sulfonique, correspondant à l'acide naphtol sulfonique de Schaeffer, en faisant agir sur les éthers de ce dernier acide de l'ammoniaque à haute température.

Description :

L'éter ββ-naphtoléthylique-monosulfonate de sodium, se transforme en ββ naphtylaminesulfonate de sodium par les moyens suivants :

a) On chauffe en autoclave à 180-200°, une molécule dudit sel avec environ 1 molécule 1/2 d'ammoniaque aqueuse à 25 pour 100. Après 6 heures environ, la réaction est achevée et l'on trouve en ouvrant l'appareil le ββ-naphtylamine-sulfonate de sodium peu soluble.

b) On peut aussi faire agir le gaz ammoniac sur l'éther ββ-naptoléthyliquemonosulfonate de sodium sec, finement pulvérisé et contenu dans une marmite à agitateur chauffée vers 200°. L'excès d'ammoniaque se dégage, entraînant de l'éthylamine, de l'alcool et de l'eau. De temps à autre, on prélève un échantillon et on le titre avec le nitrite de sodium. Lorsque la quantité d'acide β-naphytylaminesulfonique n'augmente plus, on interrompt l'opération. La transformation n'est jamais totale. On isole par cristallisation le sel peu soluble d'avec le sel de l'éther ββ-naphtoléthylique sulfonique, qui est plus soluble et d'avec le ββ-naphtolsulfonate de sodium formé en même temps.

Les mêmes réactions peuvent être appliquées aux éthers correspondants méthylique, propylique, butylique et amylique.

Brevet n° 1487.

Inscrit le 6 novembre 1886. — Exposé le 24 mars 1887.

Procédé de préparation de l'indol et du méthylekétol.

Par M. Nencki et J. Berlinerblau, à Berne (Suisse).

Objets du brevet :

1° Procédé de préparation de l'indol et des produits intermédiaires qui prennent naissance dans cette réaction, savoir la chloréthylidène aniline et l'éthylidènedianiline,

consistant à faire agir la monochloraldéhyde ou l'éther dichloré sur l'aniline à une température convenable.

2° Procédé de préparation du méthylekétol dérivé de l'indol consistant à faire réagir la monochloracétone sur l'aniline, à température convenable.

Description :

Pour préparer l'indol avec la monochloraldéhyde et l'aniline, on chauffe ces deux composés au réfrigérant ascendant dans les proportions de :

Aniline..	2 parties.
Monochloraldéhyde..	1 —

Lorsque l'odeur de cette dernière a disparu, on relie l'appareil avec un serpentin pour chasser l'eau formée par la réaction. Le résidu est chauffé ensuite à 210-230° pendant quelques heures. On entraîne l'indol formé par la vapeur d'eau et on le purifie par l'intermédiaire de son picrate.

Avec l'éther bichloré, on opère comme suit :

Dans un ballon spacieux, on chauffe au réfrigérant ascendant;

Aniline..	50 grammes.
Eau..	50 —

et au moyen d'un entonnoir à robinet, on introduit peu à peu :

Éther bichloré..	25 grammes.

On fait bouillir encore pendant une heure environ et l'on distille ensuite l'excès d'aniline avec l'eau.

Le produit de la réaction est chauffé maintenant, dans le même ballon, pendant 4 heures environ à 210-230°. On isole l'indol et on le purifie comme précédemment.

Son picrate $C^8H^7Az.C^6H^2(AzO^2)^3$ cristallise en aiguilles jaunes.

On peut aussi extraire directement l'indol par l'éther et le purifier par recristallisation dans l'eau. Il est identique à celui que Bayer a obtenu avec l'indigo et à celui que Nencki a extrait des produits de la décomposition du blanc d'œuf. Son point de fusion est situé à 52°.

Le méthylekétol s'obtient de la même manière avec la monochloracétone et l'aniline avec cette différence que l'on n'ajoute point d'eau à l'aniline, mais que l'on fait réagir les deux corps à l'état sec. Le méthylekétol ainsi obtenu est identique à celui qu'a préparé Bayer, fondant à 59°.

La formation de ces composés a lieu en plusieurs phases que l'on peut réaliser successivement.

Si l'on mélange 2 parties d'aniline en solution aqueuse ou alcoolique diluée avec 1 partie d'éther bichloré, et que l'on refroidisse bien le mélange, il se forme d'une part du chlorhydrate d'aniline et d'autre part un nouveau composé chloré qui se sépare en flocons blancs amorphes et que l'on peut dénommer *chloréthylidène-aniline*.

La réaction suivante explique sa formation :

$$2(C^6H^5.AzH^2) + CH^2Cl.CHCl.OC^2H^5 = C^6H^5.AzH^2.HCl + C^2H^5OH + C^6H^5Az = CH.CH^2Cl.$$

La chloréthylidène-aniline $C^6H^5Az = CH.CH^2Cl$ est une poudre amorphe, jaunâtre à l'état sec, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 136°. En la chauffant avec deux équivalents d'aniline à une température peu supérieure à son point de fusion, c'est-à-dire vers 140-150°, il se déclare une vive réaction et il se produit un second intermédiaire, non chloré, qui doit être considéré comme l'éthylidènedianiline :

$$C^6H^5Az:CH.CH^2Cl + 2\,C^6H^5AzH^2 = C^6H^5AzH^2.HCl + C^6H^5Az = CH - CH^2AzH.C^6H^5$$

Celle-ci est également amorphe et de couleur jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc., fusible à 103°.

Ces deux intermédiaires, la chloréthylidène-aniline et l'éthylidènedianiline, s'obtiennent à l'état chimiquement pur par dissolution dans l'alcool bouillant d'où ils se séparent par le refroidissement en flocons amorphes.

L'éthylidènedianiline chauffée à 210-230° se dédouble en aniline et indol suivant l'équation :

$$C^{14}H^{14}Az^{2} = C^{6}H^{7}Az + C^{8}H^{7}Az$$

Éthylidène dianiline. — Aniline. — Indol.

Brevet W n° 4555.

Inscrit le 29 décembre 1886. — Exposé le 18 mars 1887.

Procédé de préparation de rouge de naphtaline et d'autres matières colorantes rouges analogues.

Par le Docteur Otto N. Witt Westend-Charlottenburg.

Objet du brevet :

Préparation de rouge de naphtaline et d'autres matières colorantes rouges analogues par compensation de para-naphtylènediamine avec l'aniline, les toluidines, xylidines, cumidines, α et β-naphtylamine avec le concours de corps azoïques, de quinonimides ou de quinones comme agents déshydrogénants.

Description :

Exemple I. — On chauffe à une température de 130-140° un mélange de :

Chlorhydrate de naphtylènediamine	23 kil. 1.
α-naphtylamine	28 kil. 6.
α-amidoazonaphtaline	59 kil. 4.

jusqu'à ce que la fusion d'abord bleue-violet soit devenue rouge et que l'intensité de la coloration n'augmente plus. On traite la cuite comme une opération de fuchsine ordinaire et l'on obtient ainsi un excellent rendement en rouge de naphtaline.

Exemple II. — On prépare un mélange de :

Chlorhydrate de naphtylènediamine	23 kil. 1
Aniline	40 kilogrammes.
Amidoazobenzol	39 kil. 4.

que l'on chauffe d'abord doucement, entre 65-70°, puis, durant 1/2 heure à 160-170°. Le produit de la fusion est fluide ; on le traite par de la soude caustique et l'on entraîne au moyen d'un courant de vapeur d'eau l'excès d'aniline. Il reste, après cette opération, une dissolution aqueuse rouge intense d'une nouvelle couleur rouge que l'on isole et que l'on purifie par les moyens connus.

Exemple III. — On prépare une dissolution de :

Chlorhydrate de naphtylènediamine	23 kil. 1.
Amidoazobenzol	39 kil. 4.
Phénol	50 kilogrammes.

On porte cette liqueur à l'ébullition pendant 1/2 heure environ. Après avoir chassé le phénol par la vapeur d'eau, il reste une liqueur rouge d'où l'on élimine quelques impuretés au moyen d'un lait de chaux. Séparation et purification comme pour l'exemple II.

Le phénol employé comme solvant peut-être remplacé par l'acide acétique cristallisable ou d'autres agents analogues.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 16 mai.— M. le Président, en rappelant à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Boussingault, membre de la section d'économie rurale, décédé le 11 mai, s'exprime comme suit :

« Messieurs,

« Il y a quinze jours, l'Académie perdait son président et levait sa séance en signe de deuil. Aujourd'hui, nous allons encore nous séparer pour un motif aussi douloureux. Samedi dernier, en effet, nos confrères rendaient les derniers devoirs au doyen de notre section d'économie rurale, M. Boussingault.

« Les obsèques de notre confrère, par l'éclat de la représentation officielle, le grand et éminent concours qu'elles avaient attiré, ont été dignes de sa grande illustration et des services qu'il avait rendus à la science et au pays.

« Parmi les nombreux discours qui ont été prononcés, je signale à l'Académie celui de M. Schlœsing (1), qui a parlé au nom de la section d'économie rurale, et celui de M. Troost, au nom du Conseil d'hygiène. Ces deux discours figureront aux *Comptes rendus* de cette séance.

« M. Boussingault fut un grand savant, un voyageur illustre, un descendant de de Saussure, un émule de Humboldt, un collaborateur de Dumas, un maître enfin dont les travaux et les découvertes ont changé la face de la science agronomique et lui ont donné ses bases les plus précises et les plus sûres.

« Le grand rôle qu'il a joué dans la création de cette science avait été admirablement préparé par ce voyage, resté célèbre, dans l'Amérique équatoriale, voyage si riche en péripéties diverses, mais qui eut, en définitive, pour résultat de mettre le jeune et ardent savant à toutes les écoles, en présence des manifestations les plus diverses d'une nature grandiose; et, par les phénomènes dont il était témoin, les réflexions et les méditations qu'ils provoquaient chez cet esprit supérieur, de le préparer admirablement au rôle qu'il allait bientôt jouer dans la science agronomique.

« Ce rôle, Messieurs, a été défini avec toute autorité par nos confrères. Il s'éleva à la hauteur de celui d'un législateur. Aux données vagues, aux appréciations souvent arbitraires, M. Boussingault montra la nécessité de substituer une étude rigoureuse qualitative et pondérale des données et des résultats. C'est en appliquant lui-même les principes féconds qu'il enseignait qu'il fut conduit aux grandes découvertes auxquelles son nom restera attaché.

« Vers la fin de sa longue carrière, quand fut venu le moment de jeter un regard en arrière sur son œuvre, M. Boussingault eut la suprême satisfaction de voir que les principaux résultats de ses travaux avaient tous été confirmés, que ses vues générales étaient universellement admises, et que la science qu'il avait tant contribué à édifier prenait un magnifique essor.

« Aujourd'hui, cette carrière si pleine est terminée. Le nom de Boussingault entre dans la postérité. Il comptera parmi les plus glorieux pour l'Académie, pour la France et pour cette science agronomique si belle et si utile qui lui doit tant. »

La séance publique est levée, en signe de deuil, après le dépouillement de la correspondance.

Discours de M. Schlœsing.

« La mort de M. Boussingault ne frappe pas seulement sa famille : c'est un deuil pour l'Académie des sciences, pour la France entière. Notre confrère était de ces hommes

(1) Nous publions de ce discours la fin si touchante de son digne et respectueux élève. Dr Q.

privilégiés dont le renom universel est un sujet de gloire pour leurs concitoyens. Avec lui, une grande illustration disparaît, une grande lumière s'éteint. »

Après avoir raconté la vie si bien remplie de l'illustre mort, M. Schlœsing termine ainsi :

« Depuis sa rentrée en France, M. Boussingault a mené l'existence sereine qui est souvent le partage et l'une des meilleures récompenses des hommes voués à la science. Un moment il se donna à la politique. Élu membre de la Constituante en 1848, il fut désigné par cette Assemblée pour siéger au Conseil d'État: mais les événements du 2 décembre le rendirent bientôt à ses études et à sa chaire du Conservatoire des arts et métiers. A côté des grandes et pures jouissances du savant, il a connu les plus douces joies de la famille. C'était plus que de l'affection qu'il trouvait à son foyer : il y était l'objet d'une sorte de vénération. Nous aimons à nous représenter l'agréable intérieur qui lui était fait et où nous retrouvons son fils, que l'Académie connaît et qui porte dignement son grand nom. Cette tendre sollicitude qui l'entourait avait été transmise par Mme Boussingault à ses enfants comme un héritage. Quand le grand âge a eu raison de tous les soins qui lui étaient prodigués, il s'est éteint dans les bras des siens, doucement, sans connaître les angoisses de la fin.

« Illustre et vénéré confrère, adieu: adieu, mon cher maître. Au cours de ma carrière de professeur, j'ai rencontré à chaque pas l'occasion de faire admirer vos travaux, et je l'ai toujours saisie avec joie, j'ai cherché alors à enflammer la jeunesse pour la science que vous avez illustrée et à la pousser sur vos traces C'était encore à moi que devait revenir le triste honneur de rappeler sur votre tombe vos titres de gloire; j'y trouve, en même temps qu'une poignante émotion, cette sorte de satisfaction qui accompagne l'accomplissement d'un pieux devoir.

« Vous avez eu dans ce monde une belle part. En établissant sur des bases inébranlables la science agricole, noble science entre toutes, vous lui avez ouvert l'ère des progrès; vous avez jeté les fondements d'une œuvre qui ira sans cesse se développant, et dont nous pouvons déjà apprécier la grandeur; vous avez mérité d'être appelé bienfaiteur des hommes. Votre gloire est impérissable et fera éternellement honneur à notre patrie. »

— Sur certaines inflexions dans la direction des sons qui doivent parfois rendre inefficaces les signaux sonores en usage dans la navigation. Note de M. Fizeau.

« L'opinion publique s'est émue récemment à l'occasion de plusieurs accidents d'une gravité et d'une fréquence exceptionnelles, résultant d'abordages désastreux entre des navires qui, d'ailleurs, présentaient, sous tous les rapports, les plus grandes garanties de sécurité et qui étaient munis, notamment, des puissants appareils sonores (sirènes, sifflets à vapeur, etc.) en usage aujourd'hui et qui semblaient devoir prévenir en toute circonstance de tels événements. On a fait, à cette occasion, un appel aux ingénieurs et aux physiciens pour rechercher les causes qui ont pu rendre parfois inefficace l'emploi de ces signaux sonores dont l'utilité est, dans la plupart des cas, hors de toute discussion.

« C'est à ce point de vue que j'ai à présenter quelques remarques fondées sur les principes de l'acoustique et qui me semblent conduire à des conséquences pratiques importantes dont l'utilité réelle pourrait être soumise dès maintenant au contrôle d'expériences directes. »

Suivent les développements de l'auteur, qui termine ainsi :

« On voit que, dans des circonstances qui doivent se réaliser assez souvent, la propagation des ondes sonores peut donner lieu à une sorte de *mirage du son* tout à fait analogue aux phénomènes correspondants bien connus de la lumière. Les moyens à employer pour corriger les effets de cette déviation accidentelle des signaux sonores, et obtenir par tous les temps la plus grande portée possible, se présentent d'eux-mêmes. Puisque l'on a à redouter une inflexion des sons suivant une courbe dont la concavité est tournée en haut, il doit être avantageux de placer, d'un côté le point de départ des

sons, et de l'autre le point d'arrivée, à une assez grande hauteur au-dessus des couches inférieures de l'air, pour que les sons puissent suivre librement leur marche en ligne courbe, sans sortir de l'espace où ils peuvent être entendus.

« On doit considérer comme probable qu'il y aurait là un résultat important à réaliser par des moyens assez simples dont je ne puis indiquer ici que le principe, et il me sera permis d'émettre le vœu que des expériences spéciales soient faites prochainement, en pleine mer et près des côtes, dans les conditions les plus propres à utiliser dans la pratique ces indications de la théorie. »

— Effets des tremblements de terre sur les appareils magnétiques, par M. Mascart.

— Conséquences physiologiques de la détermination de l'activité spécifique des échanges ou du coefficient de l'activité nutritive et respiratoire dans les muscles en repos et en travail, par MM. A. Chauveau et Kaufmann. Suite et fin, pour le moment du moins, car M. A. Chauveau annonce que : « Privé, à Paris, de tout moyen de travail, je suis dans la nécessité, pour poursuivre mes recherches, d'aller retrouver à Lyon mes anciens laboratoires. »

— M. Jules Girard adresse, pour le concours du prix Gay, un mémoire sur la distribution de la chaleur à la surface du globe.

— M. Émile Hébert adresse, pour le concours Bréant, un mémoire intitulé : « L'épidémie du choléra à Audierne (Finistère) en 1885-1886.

— M. Edmond Dubois adresse, pour les concours des prix que l'Académie décerne, avec plusieurs ouvrages sur l'astronomie et la navigation dont les titres sont mentionnés au *Bulletin bibliographique* (six ouvrages importants), une note de mécanique céleste intitulée : « La hauteur de l'atmosphère aux pôles est plus considérable qu'à l'équateur » ; une deuxième note portant pour titre : « Nouvelle méthode pour déterminer le parallaxe de la planète Mars » ; et une troisième note sur un théorème ayant pour énoncé : « Le demi petit axe d'une ellipse est la limite vers laquelle tend la moyenne des rayons vecteurs également distribués autour d'un foyer ».

— Observations de la nouvelle comète Barnard (2, 1887) faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest), par M. G. Bigourdan, communiquées par M. Mouchez.

— M. Peligot présente une brochure de MM. E. Risler et E. Colomb-Pradel intitulée : « Dans quelles limites l'analyse chimique des terres peut-elle servir à déterminer les engrais dont elles ont besoin ? »

— Sur un système d'équations aux dérivées partielles. Note de M. E. Goursat, présentée par M. Hermite.

— Sur les péninvariants des formes binaires. Note de M. M. d'Ocagne, présentée par M. Poincaré.

— Sur la détermination directe du coefficient $\frac{dp}{dt}$, relatif aux vapeurs saturées. Note de M. A. Perot, présentée par M. Lippmann.

— Variations diurnes intertropicales et variations annuelles du magnétisme terrestre. Deuxième note de M. Ch. Lagrange, transmise par M. Faye.

— Sur la reproduction de l'alabandine. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Debray.

« Parmi les métaux dont les sels fournissent un sulfure insoluble par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, le manganèse est le *seul* qui ne donne pas trace de sulfure lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré la solution de ses sels *neutres* à acides minéraux. A 100° et en vase clos, ces solutions saturées à 0° par le gaz sulfhydrique ne se modifient encore pas.

« Mais il n'en est plus ainsi si l'on opère sur certains sels de manganèse à acide

organique, l'acide acétique, par exemple. Une solution d'acétate de manganèse, même légèrement acidulée par l'acide acétique, précipite abondamment, lorsqu'on la traite à froid par le gaz sulfhydrique. Il se forme le sulfure rose bien connu, qui se transforme, si on le porte à 100° après avoir scellé le vase, en la variété verte assez dense et d'apparence cristalline.

« Cette dernière modification se produit à la longue à froid; mais, comme l'action est extrêmement lente et ne se fait pas d'une manière uniforme dans toute la masse, les premières particules transformées se trouvent être comme les amorces d'une cristallisation, et l'on voit, au bout d'un an ou deux, apparaître de petits cristaux noirâtres qui se développent et se nourrissent peu à peu au milieu du sulfure rose non encore modifié.

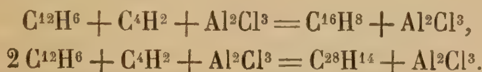
« En dissolvant, dans 150 centimètres cubes d'eau, 1 gr. 100 de sulfate neutre de manganèse, additionné d'un petit excès d'acétate d'ammoniaque et de quelques gouttes d'acide acétique, saturant à 0° par l'hydrogène sulfuré et scellant le vase à la lampe, j'ai pu ainsi obtenir, en abandonnant à la température ambiante de l'enceinte (de + 5° à + 35°) au bout de cinq années, des cristaux octaédriques très nets. Certains avaient des arêtes de 4/10 à 5/10 de millimètre.

« Je n'ai pu soumettre *directement* à l'analyse les plus beaux cristaux, vu la petite quantité qui était à ma disposition et que je désirais garder comme spécimen; mais il n'y a aucun doute que ce ne soit l'*alabandine* MnS, car les cristaux avaient tous les caractères extérieurs du minéral (1), forme cristalline, couleur et densité : 4 environ, etc. ».

— Contribution à l'étude des alcaloïdes, par M. Oeschner de Coninck. — L'auteur confirme, par une voie nouvelle, la relation de la nicotine avec les séries pyridique et dipyrique.

— Action de l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Note de MM. Raoult Varet et G. Vienne, présentée par M. Berthelot.

Lorsque l'on fait agir l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, les deux réactions suivantes se passent :



$$C^{12}H^6 + C^4H^2 + Al^2Cl^3 = C^{16}H^8 + Al^2Cl^3,$$
$$2\,C^{12}H^6 + C^4H^2 + Al^2Cl^3 = C^{28}H^{14} + Al^2Cl^3.$$

« La première réaction donne le cinnamène $C^{16}H^8$; la seconde donne le diphényléthane et le dibenzyle $C^{28}H^{14}$, qui sont isomères.

« On n'obtient ni hydrure de naphtaline $C^{20}H^{10}$ ni le carbure $C^{24}H^{12}$, corps qui sont intermédiaires entre le cinnamène et les carbures $C^{28}H^{14}$, ce qui montre que la réaction a bien lieu comme nous l'avons indiqué plus haut.

« La formation du cinnamène ou styrolène ainsi obtenue avec le concours du chlorure d'aluminium répond à la synthèse directe de ce carbure au moyen de la benzine et de l'acétylène, réalisée par M. Berthelot; celle du diphényléthane, à la synthèse pyrogénée de l'anthracène au moyen des mêmes composants. »

— Sur l'organisation des chlorémiens. Note de M. J. Joyeux-Laffuie, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Variations et équilibre de l'accroissement en forêt, coupe en contrôle. Note de M. Gurnaud, présentée par M. P. Duchartre.

— De quelques bois fossiles trouvés dans les terrains quaternaires du bassin parisien. Note de M. Émile Rivière.

A 3 heures et demie, l'Académie se forme en comité secret.

---

(1) M. Friedel, auquel j'ai soumis l'échantillon, m'a confirmé ces caractères.

COMITÉ SECRET.

La section de médecine et chirurgie, par l'organe de son doyen, M. Marey, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante dans son sein, par suite du décès de M. Paul Bert :

En première ligne. . . . . M. Bouchard.

En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*. { M. Brouardel. M. Rouget. M. Sée. M. Villemin.

En troisième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. { M. Cornil. M. Hayem. M. Jaccoud. M. Lancereaux. M. Ch. Richet.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 23 mai. — M. le président Janssen prononce les paroles suivantes en ouvrant la séance :

« Messieurs,

« L'Académie est bien cruellement éprouvée en ce moment. Il n'y a pas un mois, nous perdions notre président; peu après, c'était le doyen de la section d'économie rurale; aujourd'hui, c'est notre secrétaire perpétuel. Notre secrétaire, nommé d'hier et enlevé au moment où il allait mettre exclusivement au service de l'Académie une science consommée, un grand caractère, une renommée qui commandait partout l'admiration et le respect.

« Les obsèques de M. Vulpian ont eu lieu samedi. Parmi les discours prononcés, je signalerai celui de M. le secrétaire perpétuel, prononcé au nom de l'Académie et comme collègue, ceux de MM. Charcot et Brown-Séquard, au nom de la section de médecine et de la Société de biologie. Ces discours figureront aux *Comptes rendus*.

« Ces obsèques, Messieurs, par le concours si considérable qu'elles avaient attiré, par le recueillement et la tristesse empreinte sur tous les visages, ont montré combien était universel et profond le sentiment de la perte irréparable que la science et le corps médical font en M. Vulpian. »

La séance publique est levée en signe de deuil.

— Méthode générale pour la détermination de la constante de l'aberration, par M. Lœwy.

— Sur les groupes quadratiques crémoniens. Note de M. Autonne, présentée par M. Jordan.

— Sur une équation différentielle que l'on rencontre dans la théorie des orbites intermédiaires. Note de M. Andoyer, présentée par M. Tisserand.

— Au sujet d'une méthode de régulation et jaugeage du débit des canaux découverts. Note de M. H. Parenty, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Sur les divers états du tellure, par MM. Berthelot et Ch. Fabre.

« L'étude thermique des composés du tellure exige que l'on connaisse la quantité de chaleur qui se dégage lorsque ce corps passe de l'état amorphe à l'état cristallisé. Nous avons utilisé, pour fixer cette donnée, l'action qu'exerce sur le tellure le mélange de brome et d'eau saturée de brome. Le tellure réduit en poudre très fine se dissout assez rapidement dans ces deux liquides, saus dégagement de gaz. »

Suit l'étude de ces deux savants.

— Méthode pour la détermination de l'activité spécifique des échanges intramusculaires ou du coefficient de l'activité nutritive et respiratoire des muscles en repos et en travail, par M. A. Chauveau.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre dans la section de médecine et chirurgie, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. Paul Bert.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 61,

M. Bouchard obtient	27	suffrages.
M. Germain Sée	22	—
M. Villemin	12	—

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin.

Au second tour de scrutin, le nombre des votants étant 61,

M. Bouchard obtient	32	suffrages.
M. Germain Sée	22	—
M. Villemin	7	—

M. Bouchard, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du président de la République.

— Tremblement de terre du 23 février 1887. Énumération et description sommaire des appareils sismiques qui ont fonctionné. Note de M. Albert Offret, présentée par M. Fouqué.

— Sur l'histoire du phylloxera de la vigne. Note de M. P. de Lafitte.

« M. Donnadieu consacre une nouvelle note à sa théorie, d'après laquelle il existe « deux espèces de phylloxera qui vivent en commensales sur la vigne et qui peuvent être distinguées par les noms de *phylloxera vastatrix* (radicicoles) et de *phylloxera pemphigoides* (gallicoles) ». M. Donnadieu signale, entre les deux espèces supposées, trois ordres de différences que nous allons examiner dans le même ordre que l'auteur. »

Après cet examen, M. de Lafitte termine ainsi :

« M. Donnadieu termine sa note en concluant « à cette dualité qui peut gêner, sans « doute, les promoteurs de quelques expériences commencées ». L'allusion est directe; je réponds que des hypothèses gratuites n'ont rien qui nous gêne, pas plus que des observations hâtives que l'auteur s'est refusé catégoriquement à laisser contrôler par le savant dont il prétend renverser les théories. »

— Plusieurs mémoires sont envoyés pour le concours des prix que l'Académie décerne.

— Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants. Note de M. F.-M. Raoult, présentée par M. Berthelot.

— Sur la compressibilité du cyanogène comparée à sa réfraction. Note de MM. Chappuis et Ch. Rivière, présentée par M. H. Debray.

— Sur la polarisation du cuivre par l'extension de sa surface de contact avec un liquide conducteur. Note de M. Krouchkoll, présentée par M. Lippmann.

— Note sur un coup de foudre, transmise par M. le Ministre des postes et télégraphes.

— Sur un coup de foudre observé à Eza (Alpes-Maritimes). Note de M. Hubert (extrait d'une lettre adressée à M. Hermite).

— Sur les iodures doubles de cuivre et d'ammoniaque. Note de M. André Saglier, présentée par M. Troost.

« Dans une précédente communication (1), j'ai indiqué une méthode générale de pré-

---

(1) *Comptes rendus*, Juin 1886.

paration des iodures cupro-ammoniques. En dehors des corps déjà connus, cette méthode m'a permis d'obtenir un nouveau composé cuprosocuprique $2\,AzH^2, CuI^2, CuI$ correspondant au composé chloré $2\,AzH^3, Cu^2Cl, CuCl$.

« L'analogie entre les composés iodés et chlorés eût été complète, si l'on avait pu préparer des iodures doubles de même constitution que le chlorure au minimum Cu^2Cl, AzH^4Cl obtenu par M. Dehérain et le chlorure cuivrique $AzH^3, CuCl, AzH^4Cl$ de Ritthausen.

« Mes essais ont porté sur cette recherche, et, en faisant réagir dans diverses conditions l'oxyde de cuivre hydraté sur une solution d'iodure d'ammonium, contenant ou non un excès d'iode, j'ai réussi à obtenir une nouvelle série de composés au minimum et au maximum correspondant aux chlorures doubles cités plus haut. »

Suit la description et préparation de ces iodures doubles.

— De l'action de la chaleur sur les argiles; par M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur les bromures d'érythrène. Note de MM. E. Grimaux et Ch. Cloez, présentée par M. Friedel.

« Dans une précédente communication, nous avons indiqué que le tétrabromure $C^4H^6Br^4$ dérivé de l'érythrite et celui qu'on obtient avec les parties les plus volatiles du gaz comprimé se comportent de la même façon sous l'influence de la potasse alcoolique et paraissent identiques; de nouvelles réactions viennent confirmer cette identité. »

Suit le nouveau travail confirmatif annoncé.

— Sur la cyanacétophénone. Note de M. Alb. Haller, présentée par M. Berthelot.

— Sur le sébate d'aniline et la diphénylsébaçamide. Note de M. Gustave Gehring.

— Sur la formation cloisonnante (substance trabéculaire) du cartilage hyalin fœtal. Note de M. J. Renaut, présentée par M. A. Chauveau.

— Recherches sur la fonction photogénique. Note de M. Raphael Dubois, présentée par M. de Quatrefages.

Séance du 31 mai 1887. — Malgré un compte rendu de 100 pages avec les publications, nous avons peu de chose à extraire de ce long compte rendu.

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse une ampliation du décret qui approuve l'élection de M. Bouchard, l'heureux médecin qui a supplanté tous ses confrères.

— Sur la condition de stabilité du mouvement d'un système oscillant soumis à une liaison synchronique pendulaire. Note de M. A. Cornu.

— Tur la transmissibilité de la radiation solaire par l'atmosphère terrestre. Note de M. A. Crova.

— Sur les intégrales

$$\int \frac{G(x)\,dx}{\sqrt{R(x)}}.$$

Note de M. C. Guichard, présentée par M. Hermite.

— Sur un système d'équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. R. Liouville (extrait d'une lettre adressée à M. Hermite).

— Sur les équations linéaires simultanées aux dérivées partielles. Note de M. Painlevé, présentée par M. Poincaré.

— Sur les normales aux courbes. Note de M. A.-E. Pellet, présentée par M. Hermite.

— Sur quelques alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain. Note de M. H. Debray.

« Il y a plus de trente ans, à l'origine de nos recherches sur les métaux du platine, nous avons, H. Sainte-Claire Deville et moi, montré que l'étain pouvait s'unir aux métaux du platine et donner avec eux des alliages cristallisés.

« A cette époque, la préparation des métaux purs autres que le platine était impossible, et nous ignorions un fait, que j'ai constaté depuis, à savoir que ces alliages cristallisés s'altèrent profondément au contact prolongé des acides. Enfin, la méthode d'analyse dont nous faisions usage alors laissait à désirer. Pour toutes ces raisons, il m'a paru utile de reprendre l'étude de ces composés en partant de matières pures et en employant de meilleures méthodes d'analyse.

« On fond dans un creuset de porcelaine les métaux du platine, amenés à l'état de poudre métallique, avec vingt, trente et même cinquante fois leurs poids d'étain de Banca, qui est parfaitement pur. La combinaison a lieu avec dégagement de chaleur et l'on traite le culot, refroidi lentement, par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, suivant le cas.

« *Alliage de platine et d'étain.* — On ne peut l'obtenir que par l'action d'un acide très étendu sur un alliage contenant 2 pour 100 de platine environ. Le culot se dissout peu à peu et sa surface se hérisse de lamelles brillantes que l'on détache facilement de la masse non attaquée, en les touchant avec une baguette de verre.

« La composition des lamelles brillantes répond à la formule $PtSn^4$: platine, 29,0, étain, 71,0.

« *Alliage de rhodium.* — Comme il est inaltérable à froid par l'acide chlorhydrique concentré, du moins quand le contact ne se prolonge pas trop, on l'obtient facilement en petits cristaux brillants, doués d'un bel éclat métallique, quand on laisse en contact, pendant douze à quinze heures, un culot à 3 pour 100 du rhodium avec de l'acide chlorhydrique légèrement étendu, à une température voisine de 0°.

« Sa composition répond à la formule $RhSn^2$: rhodium, 22,3, étain, 77,7.

« *Alliage d'iridium.* — Se prépare comme celui du rhodium, avec un alliage à 6 pour 100 d'iridium. Il est également en petits cristaux qui répondent à la formule : $IrSn^3$: iridium, 35,9, étain, 64,1.

« *Alliage de ruthénium*, $RuSn^3$. — C'est le plus beau des alliages de l'étain et des métaux du platine. On l'obtient en belles trémies en fondant du ruthénium avec 10 fois son poids d'étain. Le culot, lentement refroidi, est attaqué par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. L'étain se dissout lentement et laisse apparaître les trémies de l'alliage incrustées dans le culot.

« L'osmium, on le sait, ne donne pas d'alliage avec l'étain : il cristallise dans ce métal. »

— Progrès du laboratoire Arago. Note de M. de Lacaze-Duthiers.

« L'Académie, en plus d'une circonstance, a bien voulu donner des marques d'intérêt aux efforts que je fais pour étendre les études zoologiques. En particulier, elle s'est associée efficacement au développement de l'une des deux stations maritimes que j'ai créées et qui, aujourd'hui, est aussi florissante qu'on puisse le désirer. Aussi, je lui demande la permission de lui rendre compte des dernières améliorations que je viens d'apporter à l'organisation de la station de Banyuls. »

Cette description forme trois pages du *Compte rendu.*

— Sur le rhizome fossilisé du *Nymphœa Dumasii* Sap., par M. G. de Saporta.

— L'Académie procède à l'élection d'un correspondant dans la section de minéralogie, en remplacement de feu M. Abich.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant de 38,

M. de Dechen obtient.	33 suffrages.
M. Scacchi..	5 —

M. de Dechen est proclamé élu.

— Rapport sur les vitesses produites par les marées de l'océan Pacifique et de la mer des Antilles dans un canal établissant une communication libre entre ces deux mers; par M. Bouquet de la Grye.

— Sur les abcès tuberculeux périhépatiques et sur le traitement qui leur convient. Résection de la portion abdominale du thorax. Note de M. Lannelongue.

— Observations de la comète Barnarde (1887), faites à l'observatoire d'Alger, de $0^{m},50$; par MM. Trépied et Rambaud, présentées par M. Mouchez.

— Sur un mélographe. Note de M. J. Charpentier, présentée par M. Mascart.

— Sur les tensions de vapeur du cyanogène liquide. Note de MM. J. Chappuis et Ch. Rivière, présentée par M. H. Debray. Corrections des résultats obtenus par Faraday ou Bunsen.

— Sur la reproduction d'un carbonate de soude nommé *urao* et *trona*. Note de Paul de Mondésir, présentée par M. Debray.

« Les chimistes, en général, ne paraissent pas être très satisfaits des renseignements réunis sous le titre *sesquicarbonate de soude*. Ce qui suit pourra jeter sur ce sujet un peu plus de lumière.

« Il y a dix ans, j'avais à préparer pour l'exposition de 1878 des échantillons considérables des sels contenus dans l'eau de la grande source de Royat. Après séparation des sels terreux et concentration au centième environ, l'extraction du chlorure de sodium et du carbonate de soude marcha d'abord aisément. Mais ensuite, lorsque les trois quarts des sels restaient encore dans les eaux mères, le carbonate de soude refusa de cristalliser par refroidissement, et quant au sel marin séparé par concentration, les lavages ne pouvaient le débarrasser d'alcali sans le dissoudre entièrement.

« Il ne me venait pas à l'esprit que, dans des dissolutions ayant bouilli pendant plusieurs centaines d'heures, il pût y avoir d'autre carbonate de soude que du carbonate neutre. Cependant toutes les difficultés qui m'avaient arrêté longtemps provenaient de la présence de quantités considérables d'un sel ayant pour composition $3NaO, 4CO^2, 5HO$. Pour abréger les phrases, je l'appellerai désormais *carbonate quatre tiers*.

« Ce sel est très stable dans les dissolutions saturées de sel marin, probablement parce qu'il y est peu soluble, même à chaud, et il ne perd alors de l'acide carbonique, à l'ébullition, qu'avec une excessive lenteur (1). Il en résulte que, après avoir précipité par concentration un mélange de chlorure de sodium et de carbonate quatre tiers, si l'on veut laver ce mélange, le carbonate se dissout en partie, tandis que le reste se dédouble en laissant du bicarbonate qui est encore bien moins soluble dans l'eau saturée de sel marin, de sorte qu'il devient impossible de débarrasser celui-ci de la réaction alcaline.

« Mais il est facile de séparer les deux sels en les faisant bouillir avec de l'eau; on décante : une grande partie du carbonate dissous se dépose presque immédiatement; on sépare l'eau qu'on remet sur la matière en traitement et l'on répète les mêmes opérations jusqu'à ce que le refroidissement de l'eau décantée ne produise plus de dépôt notable. Les lavages à l'eau froide suffisent ensuite pour achever la purification du sel marin.

« Le carbonate quatre tiers se présente alors en aiguilles très fines, assez longues pour se feutrer en masses qui ressemblent beaucoup à la pâte à papier.

« Dans l'eau pure, ce sel n'est stable qu'au-dessus de 25° et en présence d'un grand excès de carbonate neutre.

« En résumé, un excès de carbonate neutre est toujours nécessaire à sa production, les températures élevées la favorisent et la présence du sel marin permet d'abaisser la température et de réduire beaucoup l'excédent de carbonate neutre.

---

(1) Néanmoins, il ne se maintient qu'en présence d'un certain excédent de carbonate neutre.

« Il est facile, en quelques instants, de montrer, même dans un cours, la combinaison du carbonate neutre et du bicarbonate de soude, sans faire intervenir le sel marin, qui pourrait éveiller des doutes sur la nature du résultat. On prend 100 de cristaux de soude écrasés, 20 d'eau et 20 de bicarbonate bien saturé et finement pulvérisé. Le tout est mis dans un ballon qu'on agite pour dissoudre les cristaux autant que possible, sans dépasser la température de 20°. Le résultat est une bouillie claire, très mobile. En chauffant ensuite avec précaution, on voit, lorsqu'on a dépassé 25°, la combinaison se faire : les points blanc mat du bicarbonate disparaissent presque en totalité, l'aspect change complètement et la matière se prend si bien en masse qu'on peut retourner le ballon.

« Cette expérience, bonne pour montrer l'existence d'une combinaison, ne conviendrait pas pour préparer le carbonate quatre tiers aussi pur que possible. Lorsqu'il s'agit d'atteindre ce dernier but, l'eau pure n'est pas commode, parce que les eaux mères sont trop chargées de carbonate neutre et trop difficiles à extraire. D'un autre côté, la dissolution presque saturée de sel marin a l'inconvénient de déposer facilement quelque portion de ce sel et de dissoudre peu le bicarbonate et le carbonate quatre tiers. Il est donc préférable de se placer à une certaine distance de ces extrêmes et de donner, par exemple, au dissolvant la composition suivante : 100 d'eau, 28 de sel marin et 28 de cristaux de soude. Dans ce liquide chauffé près de l'ébullition, on verse, par petites portions, 8 de bicarbonate et 27 de cristaux de soude, bien broyés ensemble. Il faut éviter les pertes d'eau par évaporation et la formation de gros grumeaux qui pourraient être difficiles à dissoudre. Après dissolution complète, on laisse refroidir très lentement : la cristallisation se fait et il ne reste plus qu'à décanter, égoutter rapidement et enlever l'eau mère par les moyens connus. Il est prudent de ne pas laisser la température descendre au-dessous de 20°. Le dosage du sel marin dans le produit indique la quantité d'eau mère qui y est restée. Dans les opérations bien faites, cette quantité est insignifiante.

« Le carbonate quatre tiers existe dans la nature : c'est l'urao. Déjà en 1882, Laurent, dans une revue générale des formules des carbonates, faisait observer que l'analyse de l'urao par M. Boussingault représentait du carbonate quatre tiers et non du sesquicarbonate. On en jugera par le tableau ci-dessous où l'analyse de M. Boussingault est placée entre les compositions calculées des deux sels :

	Sesqui-carbonate.	Urao. Analyse.	Carbonate 4/3. Calcul.
NaO	37,80	41,22	41,15
CO^2	40,25	39,00	38,94
HO	21,95	18,80	19,91

« Le carbonate quatre tiers a d'ailleurs toutes les propriétés de l'urao : sa dureté, sa forme cristalline générale, avec les mêmes faces ; mais les stries ont empêché jusqu'ici une mesure exacte des angles. En cas de cristallisation très lente, il forme des masses radiées, fibreuses, qui répondent parfaitement aux descriptions minéralogiques de l'urao et du trona. Enfin, exposé à l'air, pendant plusieurs années, dans une armoire, il ne s'est pas effleuri.

« On remarquera que les conditions favorables à la production du carbonate quatre tiers concordent parfaitement avec les conditions naturelles dans lesquelles se produisent les matières qu'on a rapportées exclusivement jusqu'ici au sesquicarbonate. Celles-ci, en effet, ont toujours leurs gisements dans des pays chauds et dans des eaux chargées de sel marin. Dans les cas où ces deux conditions ne sont pas réunies, on ne trouve en dépôt que du carbonate neutre. Je dis en dépôt, parce qu'il n'est pas douteux que les dissolutions contiennent un excès d'acide carbonique, puisque le carbonate neutre dissous absorbe l'acide carbonique de l'air et même en forte proportion.

« L'identité du carbonate quatre tiers me paraît donc certaine avec l'urao et avec de nombreux échantillons de trona, dont les analyses indiquent une proportion d'eau voi-

sine de 20 pour 100. Je crois qu'il forme aussi une partie de diverses matières, comme le natron d'Égypte, qui est un mélange. Mais il reste quelque chose à élucider pour les échantillons qui contiennent aux environs de 22 pour 100 d'eau.

« Je donnerai dans un Mémoire les détails qui ne peuvent trouver place ici. »

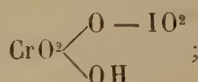
— Action de l'acide sélénieux sur le bioxyde de manganèse. Note de M. P. Laugier, présentée par M. Frémy.

— Sur les hydrates de chlorure de baryum. Note de M. H. Lescoeur, présentée par M. Troost.

— Sur les chromos iodates. Note de M. A. Berg, présentée par M. Berthelot.

« Ces sels se forment lorsqu'on ajoute de l'acide iodique à une solution d'un bichromate, ou de l'acide chromique à la solution d'un iodate.

« Ils peuvent être envisagés comme dérivant d'un acide monobasique représentant un anhydride mixte chromo-iodique. Cet acide se forme par l'union d'une molécule d'acide chromique normal et d'une molécule d'acide iodique avec perte d'une molécule d'eau. Sa formule de constitution est :



$$CrO^2 \left\langle \begin{matrix} O - IO^2 \\ OH \end{matrix} \right. ;$$

il a d'ailleurs été obtenu.

« *Caractères généraux des chromo-iodates.* — Ils se présentent généralement sous forme de croûtes cristallines à cristaux très petits et rarement sous forme de cristaux isolés.

« Ces sels subissent de la part de l'eau une action décomposante qui tend à les scinder en iodates et acide chromique libre. Toutefois cette décomposition est limitée et est empêchée par la présence d'un excès d'acide chromique. Il y a là une sorte de phénomène de dissociation, l'acide chromique mis en liberté par suite du dédoublement d'une partie du sel préservant le reste de la décomposition. Pour faire cristalliser ces sels, il faut donc ajouter de l'acide chromique à leur solution.

« Soumis à l'action de la chaleur, les chromo-iodates perdent leur eau à 120-140° lorsqu'ils sont hydratés. Si la température continue à s'élever, il se produit un dégagement d'oxygène et de vapeurs d'iode, et il reste un résidu de bichromate.

« Les solutions de ces sels sont acides, et donnent par les alcalis et les carbonates alcalins un mélange de chromate et d'iodate.

« Les chromo-iodates cèdent facilement leur oxygène aux corps réducteurs. L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré donnent de l'acide iodhydrique, du sulfate de sesquioxyde de chrome et le sulfate de la base du sel. . . . .

« Les substances organiques portent leur action sur l'acide chromique : il suffit de placer sous une même cloche deux capsules contenant, l'une une solution de sel, l'autre de l'alcool et de l'éther, pour que la réduction soit effectuée au bout de quelques heures. Il se dépose une poudre verte qui est de l'iodate de chrome, et il reste en solution un mélange de chromate neutre et de bichromate.

— Sur la constitution des argiles. Note de M. H. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée (*suite*).

— Sur une nouvelle bétaïne, la triméthyl-α-amidobutyrobétaïne. Note de M. E. Duvillier, présentée par M. Friedel.

— Sur deux camphres mononitrés isomériques dérivés du camphre ordinaire. Note de M. P. Cazeneuve, présentée par M. Friedel.

— Calcimètre simplifié. Note de M. A. Bernard, présentée par M. Berthelot.

— Contribution à l'étude du sol de la Tunisie. Note de M. H. Quantin, présentée par M. Albert Gaudry.

« Les communications de M. Thomas, relativement aux gisements de phosphates de

la Tunisie (1), nous engagent à mettre sous les yeux de l'Académie les résultats auxquels nous a conduit l'analyse de différents sols de la Tunisie, et qui nous paraissent de nature à faire ressortir l'importance locale des gisements en question. »

Suit le tableau de ces analyses.

« Le tableau qui précède montre que l'acide phosphorique fait généralement défaut dans les sols de la vallée de la Medjerdah, ce qui s'explique par ce fait qu'ils ont produit de tout temps des céréales sans jamais récupérer l'acide phosphorique exporté; l'azote s'est maintenu en quantité satisfaisante, grâce au pouvoir fixateur du sol. On ne saurait donc, à notre avis, trop insister sur l'importance que présente pour la Tunisie l'existence des gisements de phosphate reconnus par M. Thomas; là est vraisemblablement le remède à la médiocrité des récoltes dont se plaignent beaucoup de colons, qui croient avoir affaire à un sol vierge parce qu'il est resté longtemps sans culture. Partout où l'eau ne manque pas, l'emploi des phosphates rétablira certainement l'antique fertilité disparue; d'autre part, l'abondance sur le marché européen des phosphates de toute provenance, dont la quantité ne fera que s'accroître avec les progrès de la déphosphoration, nous porte à penser que, eu égard à leur situation, les gisements de phosphates de la Tunisie présentent surtout de l'intérêt pour la culture du nord de l'Afrique, où ils pourront actuellement circuler de Tunis à Oran sans transbordement. »

— Sur la fonction de l'organe énigmatique et de l'utérus des *Dendrocœles* d'eau douce. Note de M. Paul Hallez, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur les genres éocènes de la famille des Brissidées (Échinides irréguliers). Note de M. G. Cotteau, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur le régime des eaux artésiennes de l'Oued Rir' (Sahara algérien). Note de M. G. Rolland, présentée par M. Daubrée.

— Études expérimentales sur l'inclinaison des talus de matières meubles. Note de M. J. Thoulet, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Sur la bande articulaire, la formation cloisonnante et la substance chondrochromatique des cartilages diarthrodiaux. Note de M. J. Renault, présentée par M. A. Chauveau.

— De l'action du froid sur l'organisme animal vivant. Note de M. Ch.-E. Quinquaud, présentée par M. Brown-Séquard.

« Lorsqu'on a fait agir le froid sur un animal à chaud, on observe plusieurs faits importants. Avec l'abaissement de la température centrale, on voit toutes les fonctions s'affaiblir; toutefois, les réflexes sont plus intenses, ainsi que M. Brown-Séquard l'a constaté depuis longtemps; mais, à mesure que la chaleur centrale descend à 25° et au-dessous, il apparaît une exaltation considérable de l'excitabilité réflexe de la moelle épinière : le moindre choc détermine des tressaillements et même des contractions convulsives généralisées; il semble que l'on soit en présence d'un animal strychnisé. Pour produire ce phénomène, il suffit de refroidir lentement un chien et d'attendre que la température centrale soit aux environs de 22°.

« Cet état d'*hyperexcitabilité* dépend en partie de la *saturation du sang* artériel par l'oxygène, ce qui modifie la nutrition des éléments nerveux; au moment de la mort, le liquide sanguin contient le maximum d'oxygène qu'il peut absorber : un chien de 10 kilogrammes, plongé dans un bain à 11°, se refroidit peu à peu; il succombe avec une température centrale de 19°; le sang du ventricule gauche renferme $31^{cc},5$ d'oxygène pour 100; une autre partie du même sang est agitée mécaniquement avec de l'oxygène, et, à la même température, on obtient, comme capacité respiratoire, $28^{cc},5$ pour 100. Un autre animal de la même espèce, pesant 12 kilogrammes, est placé dans les mêmes

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1887, p. 746, livr. 546.

conditions que le précédent; immédiatement après la mort par le froid, le sang du ventricule gauche contient 31^{cc},3 d'oxygène pour 100, et son pouvoir absorbant, à la même température, est de 29 centimètres cubes pour 100. Le liquide sanguin d'un troisième chien, ayant péri par refroidissement progressif, renfermait 30^{cc},4 d'oxygène pour 100, et sa capacité respiratoire était également de 30 centimètres cubes pour 100. Avant le refroidissement, le sang du premier animal contenait 23 centimètres cubes d'oxygène, celui du deuxième 24 centimètres cubes et celui du troisième 23^{cc},5 pour 100.

« Le refroidissement lent produit une *suroxygénation progressive* du sang artériel : un chien de 13 kil. 500 est refroidi lentement de 10 h. 10 du matin à 6 h. 30 du soir; avant la réfrigération le sang renfermait 23 pour 100 d'oxygène; à midi la température centrale est de 31°,2; le liquide sanguin contenait 26 pour 100 d'oxygène et au moment de la mort 30 pour 100.

« Le liquide sanguin d'un second animal renfermait, avant le bain froid à 11°,23 pour 100 d'oxygène : après une heure et demie, la proportion était de 28 pour 100; la chaleur, primitivement de 39°,2, était descendue à 27°,5, et, après deux heures cinq minutes de bain, l'oxygène était à 30 pour 100 et la chaleur à 22°. Les chiffres obtenus par MM. Mathieu et Urbain ne sont pas comparables aux nôtres, les conditions n'étant point identiques.

« Sous l'influence du froid, la *glycogénie*, la *glycémie* et la *glycosurie* subissent des variations : le lapin refroidi devient facilement glycosurique; il survient de l'hyperglycémie chez le chien dans la première période de réfrigération : il résulte de ces recherches que les bains froids prolongés sont nuisibles aux diabétiques. Lorsque la chaleur centrale atteint les chiffres de 28 à 26°, la glycose diminue dans le sang des animaux refroidis.

« L'*exhalation pulmonaire* de l'acide carbonique subit des modifications intéressantes, déjà indiquées par quelques auteurs, mais non démontrées d'une manière suffisante : tant que la température centrale ne descend pas au-dessous de 30° environ, la quantité d'acide carbonique exhalé augmente; au-dessous de 26°, l'exhalation diminue. Un chien fait circuler 50 litres d'air en onze minutes vingt secondes et élimine, avant le refroidissement, 1 gr. 20 d'acide carbonique; on le plonge dans un bain à 10° et, en deux heures trente minutes, la température centrale descend à 30°,3. 50 litres d'air circulent à travers ses poumons en dix-huit minutes et il élimine 3 gr. 62 d'acide carbonique; donc, proportionnellement, l'exhalation s'est accrue.

« Mais, au voisinage de 25°, l'élimination diminue; un chien fait circuler 50 litres d'air en 12 minutes quarante-six secondes et exhale avant le bain froid 2 gr. 76; on le refroidit jusqu'à ce que la température centrale tombe à 25° : à ce moment 50 litres d'air circulent à travers les poumons en vingt-deux minutes vingt secondes, il exhale 2 gr. 08 d'acide carbonique, c'est-à-dire, proportionnellement, deux fois moins qu'à l'état normal. Tous ces faits ont un intérêt majeur dans la thérapeutique par les bains froids (1). »

— Recherches sur les relations entre le spectre des éléments des substances inorganiques et leur action biologique. Note de M. James Blake, présentée par M. Brown-Séquard.

— Étude de la contraction du cœur excisé chez les animaux mammifères. Note de MM. Auguste-D. Waller et E. Waymouth Reid, présentée par M. Brown-Séquard.

— Sur l'action anesthésique du méthylchloroforme. Note de MM. R. Dubois et L. Roux, présentée par M. A. Chauveau.

— Sur l'action du régime lacté sur l'excrétion de l'urine. Note de M. Chibret.

« Au cours de longues études entreprises pour étudier les variations physiologiques de l'urée, j'ai constaté nettement les faits suivants :

---

(1) Ce travail a été fait au Muséum, dans le laboratoire de Physiologie générale dirigé par M. le professeur Ch. Rouget.

« Examinant au moyen de l'hypobromite de soude les urines excrétées quotidiennement par deux personnes, avant, pendant et après une diète lactée rigoureuse de deux mois, j'ai été frappé d'une énorme augmentation du chiffre de l'urée sous l'influence du régime lacté.

« Pour évaluer le quantum de cette augmentation, j'ai mis sous forme de courbes les chiffres fournis par les deux sujets ; j'ai comparé leurs courbes à la mienne, établie de même et prise comme étalon.

« En opérant ainsi, j'ai trouvé que, lorsque le régime lacté remplace complètement l'alimentation ordinaire, l'urée excrétée augmente de 60 pour 100; que lorsque le lait n'intervient que pour moitié dans l'alimentation, l'urée excrétée augmente de 35 pour 100.

« Comme l'un de mes sujets, un peu obèse, a diminué de poids, tandis que l'autre, maigre, engraissait sous l'influence du régime lacté, comme tous les deux ont fourni les mêmes résultats, il est impossible d'invoquer une dénutrition pour expliquer l'excès d'urée.

« Au reste, les augmentations ou diminutions de poids répondent surtout à des variations dans les réserves de graisse et de glycogène, et ont, par conséquent, peu d'influence sur l'excrétion de l'urée.

« L'augmentation considérable de l'urée par le régime lacté est digne de fixer l'attention du médecin et du physiologiste : malgré les bons effets du lait dans les maladies dyscrasiques dont le type est l'albuminurie, le médecin a jusqu'ici ignoré le mode d'action de cet aliment. Or, le physiologiste peut dès à présent prévoir que le lait modifie profondément la constitution de l'albumine du sang, et qu'il tend à y réduire la proportion des déchets azotés insuffisamment oxydés.

« Cette hypothèse pourra être facilement vérifiée sur les animaux.

« Une expérience tentée sur moi-même, mais insuffisamment prolongée, m'a donné des résultats positifs ; mais la durée de l'expérience a été trop courte pour entraîner la certitude. »

— Mesure des coups de vent. Manomètre à maxima. Note de M. Fines, présentée par M. Mascart.

— La période solaire, les essaims périodiques d'étoiles filantes et les perturbations magnétiques en 1878. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— M. de Lesseps présente, au nom de M. *Carl Hamm*, de Stockholm, une nouvelle matière explosible qui a reçu le nom de *bellite*.

« Cette matière formée de dinitrobenzol et de nitrate d'ammoniaque, ne fait pas explosion sans capsule fulminante. Elle peut être emmagasinée et transportée sans aucun danger. Dans l'emploi qui en a été fait dans les mines de fer suédoises, le poids de roches soulevées a dépassé tout ce qu'on avait obtenu avec les meilleures matières explosibles à base de nitroglycérine. »

— M. William Sutherland adresse une Note sur la température critique de l'acide carbonique.

« M. Sutherland a été conduit par des considérations théoriques à admettre que la vraie température critique de l'acide carbonique est supérieure à 40°. Ce résultat confirmerait les expériences exécutées par Regnault sur la tension de la vapeur saturée de l'acide carbonique liquide jusqu'à 42°,5. Le désaccord avec la détermination faite par Andrews de la température critique à 31° ne serait qu'apparent et devrait être attribué à ce que Andrews a opéré avec un liquide contenu dans des tubes capillaires. L'auteur se propose de développer cette action perturbatrice de la capillarité. »

— M. E. Rinonapoli informe l'Académie qu'il a traité avec succès deux cas de pustule maligne par des injections d'une solution éthérée d'iodoforme.

La séance est levée à 5 heures 1/4.

Séance du 6 juin. — Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée, par MM. L. Cailletet et E. Malhias.

— Chaleurs de combustion, par MM. Berthelot et Recoura.

« Nous avons poursuivi l'étude des chaleurs de combustion par la nouvelle méthode de la bombe calorimétrique, en nous attachant à certaines mesures caractéristiques, soit comme contrôle de la méthode, soit comme comparaison avec nos preuves précédentes, soit comme importance des composés mis en expérience. Tels sont : la glucose, le quinon, l'acide benzoïque, l'acide salicylique. Nous avons aussi fait quelques déterminations complémentaires sur la naphtaline, spécialement sur un échantillon apporté par M. Stohmann, qui avait bien voulu venir étudier au Collège de France la nouvelle méthode. »

— Chaleurs de combustion, par MM. Berthelot et Louguinine.

« Voici des mesures de chaleur de combustion, exécutées avec des matériaux très purs et avec le plus grand soin, mais au moyen d'une bombe calorimétrique de capacité beaucoup moindre que celle qui est employée au Collège de France. Les unes de ces mesures contrôlent celles effectuées avec les autres appareils, les autres sont nouvelles.

« Les corps expérimentés sont : 1. Naphtaline. — 2. Phénol. — 3. Acide benzoïque. — 4. Acide cuminique. — 5. Quinon. — 6. Hydroquinon. — 7. Pyropallol. »

— Note sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides, par M. H. Debray.

« Les alliages d'étain et de métaux du platine sont altérables par l'acide chlorhydrique. Celui de platine et d'étain ($PtSn^4$), au contact de l'acide chlorhydrique très étendu (10 fois son volume d'eau), s'attaque lentement et se transforme, après plusieurs jours de contact, en écailles noirâtres ayant l'aspect du graphite. Cette transformation de l'alliage a lieu instantanément, à froid, avec de l'acide concentré, ou, à chaud, avec de l'acide étendu. On obtient les mêmes produits en attaquant directement un culot d'étain tenant platine par de l'acide chlorhydrique concentré ou bouillant. Si la proportion de platine atteint le cinquième du poids de l'alliage, il faut recourir à l'acide concentré et chaud pour que l'alliage s'attaque en totalité.

« Les alliages contenant du rhodium, de l'iridium ou du ruthénium sont moins facilement attaquables par l'acide chlorhydrique; mais, si l'on opère avec l'acide concentré, surtout à chaud, le résidu graphitoïde se forme rapidement.

« Ces résidus se comportent comme le noir de platine, c'est-à-dire qu'ils s'échauffent plus ou moins dans l'hydrogène et peuvent déterminer l'explosion des mélanges détonants. Le dégagement de chaleur qui se produit au contact de l'hydrogène n'est pas dû seulement à la condensation du gaz dans leurs pores, mais aussi à leur réduction et à la production d'eau qui en est la conséquence. Il est très probable que beaucoup de matières, désignées sous le nom de *noir de platine*, agissent surtout de cette façon, etc. »

— Nouvel odographe à papier sans fin. Note de M. Marey.

— Fluorescence rouge de la galline chromifère. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— L'Académie procède à la nomination d'un vice-président, en remplacement de M. Janssen, appelé à remplir les fonctions de président par suite du décès de M. Gosselin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 62,

M. Hervé-Mangon obtient	35	suffrages.
M. des Cloizeaux.	25	—
M. de Lacaze-Duthiers.	1	—

M. Hervé-Mangon est proclamé élu.

— Le filage de l'huile. Note de M. l'amiral Cloué.

« L'Académie a déjà entendu plusieurs communications relatives à l'action de l'huile répandue sur la mer dans le but de diminuer le dangereux effet des grosses lames, en

supprimant le brisant qui les couronne. C'est ce que nos marins appellent le *filage de l'huile*.

« Depuis la dernière communication qui a eu lieu dans la séance du 2 janvier 1883, les expériences se sont multipliées, grâce au zèle déployé par le Bureau hydrographique de Washington, et j'ai pu réunir les rapports de 200 de ces expériences faites, soit à bord des navires de long cours, soit avec des canaux de sauvetage, ou enfin à l'entrée des divers ports d'Angleterre et d'Écosse.

« Après avoir fait une étude très attentive de tous ces rapports, je ne crains pas de déclarer que la question me paraît résolue.

« Tous les rapports signalent la *merveilleuse rapidité* avec laquelle l'huile se répand sur la mer, et un grand nombre de capitaines proclament hautement que le salut de leur navire n'est dû qu'à l'emploi qu'ils ont fait de l'huile pour combattre les brisants.

« Toutes les variétés d'huile ont été mises en usage avec des succès divers; on a même employé les graisses fondues des cuisines et le vernis ordinaire. Cependant, les huiles de poissons et, en particulier, celles de phoques et de marsouins, ont été reconnues supérieures. Les huiles minérales ont été trouvées trop légères, quoiqu'elles aient donné souvent de bons résultats; enfin, certaines huiles végétales, telles que l'huile de coco, se figent trop vite dans les latitudes froides.

« L'huile n'est pénétrable ni par l'air ni par l'eau, et la cohésion de ses molécules est telle qu'on ne peut la transformer en pluie. Le vent n'a aucune prise sur elle, et c'est sans doute ce qui cause sa merveilleuse facilité d'expansion et ce qui fait que, si mince que soit une couche d'huile, elle empêche le vent d'agir sur la surface de la mer qu'elle recouvre.

« Il est donc maintenant parfaitement démontré qu'on peut se garantir des effets désastreux de la grosse mer en employant l'huile avec intelligence. Les lames menaçantes, au lieu de déferler, viennent mourir au bord de la nappe d'huile, et la houle seule, sans aucun brisant, vient soulever le bâtiment. Il n'y a plus aujourd'hui qu'à perfectionner le mode d'emploi selon les divers besoins, et nous ne doutons pas que l'on n'arrive bientôt à des méthodes aussi pratiques qu'économiques.

« Aussi nous espérons que le ministre de la marine, les chambres de commerce et les sociétés de sauvetage s'efforceront de propager le filage de l'huile et d'encourager son perfectionnement. »

— Sur la nature et la valeur des progrès récents dans les amputations des membres. Note de M. TRÉLAT.

— Sur l'état larvaire des helminthes nématodes parasites du genre ascaride. Note de M. ALEXANDRE LABOULBÈNE.

— MM. U. Trélat et F. Guyon se portent candidats dans la section de médecine et de chirurgie.

— Sur la densité de la voûte céleste par rapport aux points radiants. Note de M. ALEXIS DE RILLO.

— Sur la théorie de la figure des planètes, par M. O. CALLANDREAU.

— Sur les équations de la forme $aX^4 + bY^4 = cZ^2$. Note de M. DESBOVES.

— Sur un appareil appelé mélotrope. Note de M. J. CARPENTIER, présentée par M. Mascart.

« Sur une relation entre l'effet Peltier et la différence de niveau potentiel entre deux métaux. Note de M. P. DUHEM, présentée par M. Debray.

— Action d'un champ électrostatique sur un courant variable. Note de M. VASCHY, présentée par M. Cornu.

— Sur la conductibilité des sels anormaux et des acides en dissolution étendue. Note de M. E. BOUTY, présentée par M. Lippmann.

— De la solubilité du sulfate de cuivre. Note de M. A. ÉTARD, présentée par M. Cahours. — Conclusion :

« La solubilité du sulfate de cuivre décroît avec la température. Le fait connu pour le sulfate de soude n'est que le cas particulier d'une règle plus générale. J'ai pu remarquer, en effet, en prenant des lignes complètes de 0° à 180°, que je publierai très prochainement, que tous les sulfates, sauf peut-être celui de potassium, ont une solubilité décroissante. Ce fait paraît en relation avec la fonction bibasique des acides; il s'étend à de nombreux sels d'acides bibasiques. »

— Sur la liqueur de Schweitzer et l'eau céleste. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Debray.

« Depuis que l'action nocive de l'oxyde de cuivre et de ses sels sur le mildew a été prouvée, leur emploi sous diverses formes est passé dans la pratique du traitement des vignes. La liqueur de Schweitzer et l'eau céleste constituant deux de ces remèdes préventifs, je crois utile de communiquer à l'Académie les observations que j'ai faites, il y a plusieurs années déjà, sur la transformation de la liqueur de Schweitzer en eau céleste et inversement.

« L'eau céleste, qui s'obtient en dissolvant dans l'ammoniaque les sels cuivriques neutres ou avec excès d'acide, est la solution ammoniacale d'un sel cuprico-ammonique, dont certains types, tels que :

$$SO^3(CuO,\ 2\ AzH^3) + HO,\ CuCl,\ 2\ AzH^2 + Aq,$$

ont été préparés à l'état cristallisé. La liqueur de Schweitzer, qui peut se faire en traitant de même l'oxyde de cuivre hydraté, est la solution ammoniacale de la base cuprico-ammonique dont l'hydrate cristallisé $(CuO,\ 2\ AzH^3) + 4\ HO$ a été isolé par Malaguti et Sarzeau.

« L'eau céleste et la liqueur de Schweitzer se comportent, en effet, comme la solution ammoniacale de ces sels cuprico-ammoniques ou celle de la base, et elles se décomposent, si on les additionne d'un grand excès d'eau, en donnant un dépôt d'hydrate d'oxyde de cuivre, exactement comme cela a lieu pour l'oxyde cuprico-ammonique et pour ses sels pris en solution ammoniacale; l'acide du sel cuprico-ammonique dans le cas de l'eau céleste restant en solution à l'état du sel d'ammoniaque.

« Ainsi la seule différence entre les deux liquides est que le réactif de Schweitzer contient la base cuprico-ammonique à l'état de liberté, et l'eau céleste à l'état de sel. Comme conséquence, il doit résulter :

« 1° Que la solution ammoniacale de tout sel basique de cuivre doit constituer un mélange d'eau céleste et de liqueur de Schweitzer; et l'expérience le vérifie, car la cellulose s'y dissout et d'autant plus, toutes choses égales d'ailleurs, que le sel employé est plus basique.

« 2° Que la base cuprico-ammonique n'est nullement déplacée dans ses sels par l'ammoniaque, puisqu'une eau céleste, même très riche en gaz ammoniac, n'acquiert jamais la propriété de dissoudre la cellulose. Par suite, l'action inverse doit avoir lieu, c'est-à-dire que, si, à une liqueur de Schweitzer on ajoute un sel ammoniacal, on doit la transformer en eau céleste.

« L'ancien procédé classique de préparation de ce réactif par l'arrosage du cuivre avec l'ammoniaque en présence de l'air, abstraction faite des pertes forcées de gaz ammoniac et de ses manipulations laborieuses, est donc loin d'être parfait, puisqu'il y a formation de carbonate et production aussi de nitrite d'ammoniaque, ainsi que l'a démontré M. Peligot, et que la présence de ces sels diminue l'activité dissolvante de la base cuprico-ammonique sur la cellulose.

« Au contraire, le sulfate de potasse, le chlorure de sodium, n'étant décomposables ni par l'ammoniaque ni par la base cuprico-ammonique, leur présence dans le liquide de Schweitzer ne devait pas modifier ses propriétés, ce que l'expérience confirme.

« Il est donc plus rationnel, pour préparer le réactif de Schweitzer, de précipiter la solution d'un sel de cuivre, le sulfate par exemple, par la quantité théorique de soude et de redissoudre l'oxyde hydraté dans l'ammoniaque. »

— Sur l'acide cyano-acétique, par M. Louis Henry.

— Action de l'ammoniaque sur quelques dérivés chlorés de l'éthane; fixation directe des éléments de l'ammoniaque sur des composés non saturés. Note de M. Engel.

— Sur l'éther cyanacétique. Note de M. Alb. Haller, présentée par M. Friedel.

— Sur les éthers isoamylsébacique et butylsébacique perchlorés. Note de M. Gehring.

— Sur le cyanacétoacétate d'éthyle de M. W. James. Note de MM. Alb. Haller et Alex. Held, présentée par M. Berthelot.

— Sur le dosage de la fécule dans les tubercules de la pomme de terre. Note de M. Aimé Girard, présentée par M. Schlœsing.

« Après avoir rappelé les divers procédés en usage pour reconnaître la richesse en fécule des pommes de terre, l'auteur annonce qu'il a été conduit à combiner un procédé qui, basé sur l'absorption, par la fécule convenablement hydratée d'une proportion d'iode constante, réunit, croit-il, les conditions de précision et de rapidité nécessaires.

« Payen d'abord, M. Bondouneau ensuite, ont établi que la capacité d'absorption de l'amidon soluble pour l'iode est constante; M. Bondouneau a fixé à 0 gr. 157 le poids d'iode qu'absorbe 1 gramme d'amidon soluble.

« Mais ce n'est pas seulement d'amidon solubilisable que les grains de matière amylacée sont composés, et sous l'influence de divers réactifs, certaines parties du grain se solubilisent, tandis que certaines autres résistent à la solubilisation et deviennent plus ou moins aptes à absorber des quantités d'iode.

« J'ai pensé, dit l'auteur, que pour ces parties comme pour les premières, la faculté d'absorption devait être constante et que, par suite, à chaque matière amylacée entière devait appartenir, après dilatation, un coefficient d'absorption personnel et constant.

« C'est sur la fécule de pommes de terre que j'ai, en premier lieu, cherché à vérifier cette hypothèse.

« Voici les conditions pratiques du procédé :

« Délayée d'abord dans l'eau froide, la fécule, prise en général sous le poids de 2 grammes, a été gonflée, tantôt par la potasse faible, tantôt par la liqueur ammonio-cuivrique, le produit saturé largement par l'acide acétique, et enfin essayé à l'aide de solutions d'iode titrées jusqu'à ce qu'une goutte déposée sur un panier amidonné y laissât une trace bleue.

« J'ai, dans ces conditions, obtenu pour les quantités d'iode absorbées par 1 gramme de fécule anhydre les nombres suivants :

$0^{gr},119$ (2 fois), $0^{gr},120$ (4 fois), $0^{gr},122$ (10 fois), $0^{gr},123$ (8 fois);

c'est le nombre 0 gr. 122 qu'il convient d'adopter comme moyenne.

« Le procédé de dosage de la fécule que j'ai basé sur cette détermination consiste à mettre un poids connu de pommes de terre râpées en contact, d'abord avec une solution chlorhydrique faible qui rende la cellulose du tissu végétal aisément attaquable, puis avec une quantité de liqueur ammonio-cuivrique suffisante pour, d'une part, dissoudre cette cellulose et, d'autre part, gonfler la fécule, à sursaturer par l'acide acétique et enfin à traiter le mélange acidulé par une solution normale d'abord, puis décime d'iode dans l'iodure de potassium.

« J'indiquerai rapidement les conditions pratiques du procédé.

« *Échantillonnage.* — Sur 2 kilogrammes environ de tubercules, on détache des fuseaux formant un poids de 300 grammes à 400 grammes au total; l'échantillon est râpé finement; on en pèse 25 grammes qu'on loge dans un flacon de 750 centimètres cubes.

« *Acidulation.* — Sur ces 25 grammes, on verse 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 2/1000 et on laisse deux ou trois heures en contact.

« *Gonflement de la fécule.* — On y emploie la liqueur ammonio-cuivrique; celle-ci doit avoir été préparée en dissolvant l'oxyde dans l'ammoniaque, afin d'éviter la présence des nitrites; on en verse 100 centimètres cubes sur le produit acidulé, et on laisse en contact toute une nuit; le lendemain matin, on sursature largement par l'acide acétique : le mélange est prêt alors à essayer.

« *Titrage.* — La liqueur normale s'obtient en dissolvant dans 1 litre d'eau $\frac{12\text{ gr. }2}{4}$ = 3 gr. 05 d'iode sublimé et sec avec 4 grammes d'iode de potassium pur; elle est telle que 10 centimètres cubes correspondent à 0 gr. 25 de fécule, soit 1 pour 100, puisque le titrage a lieu sur 25 grammes, la liqueur décime correspondant à 0 gr. 025, soit 0,1 pour 100.

« Par un essai préparatoire et à l'aide de la liqueur normale seule, versée par 10 centimètres cubes, on détermine, à 1 pour 100 près, la proportion de fécule; puis, par un deuxième essai, en fixant à l'aide de la liqueur décime le point de saturation, on serre le dosage à 0.1 pour 100. Ce point de saturation est, d'ailleurs, très facile à saisir; vers la fin de l'opération, et à chaque addition nouvelle de liqueur décime iodée, on enlève à la baguette, après avoir agité, une goutte du mélange tenant en suspension l'iodure d'amidon précipité, on dépose cette goutte sur un papier empesé sec, et on lave aussitôt; si l'iode est en excès, le papier se montre coloré en bleu.

« Aux chiffres ainsi obtenus, il convient, d'ailleurs, d'apporter une correction; celle-ci est rendue nécessaire d'un côté par la dilution du mélange, d'un autre par la consommation d'iode afférente aux matières protéiques dont la pomme de terre contient de 1.5 à 2 pour 100. Des recherches que j'ai faites à ce sujet, il résulte que, pour faire cette correction, il est nécessaire d'abaisser le titre trouvé de 0.5 de fécule pour 100 de tubercules soumis au titrage. »

— L'azote organique dans les engrais chimiques composés. Note de M. Gassaud, présentée par M. Cahours.

« Depuis que le commerce des engrais chimiques a pris une grande importance, des difficultés s'élèvent fréquemment entre les vendeurs et les acheteurs au sujet de la nature de la matière qui a fourni l'azote organique.

« Les engrais fabriqués avec du sang ou des déchets de viande desséchés, considérés comme se décomposant beaucoup plus rapidement que ceux qui contiennent du cuir ou de la corne, sont d'un prix plus élevé.

« Il serait à désirer qu'une méthode précise permît de reconnaître dans un engrais ces différentes matières, aussi bien dans l'intérêt des acheteurs que dans celui des fabricants honnêtes.

« Une difficulté de ce genre nous ayant été soumise, on nous demandait :

« I. L'azote organique de l'engrais, objet du litige, est-il fourni par du cuir, du sang, de la viande ou toute autre matière?

« II. Quelles sont les réactions dont on s'est servi pour caractériser ces différentes substances?

« III. La distinction entre elles est-elle possible et peut-on, en particulier, confondre le cuir avec la viande?

« Pour la résoudre, en dehors des caractères organoleptiques (odeur) et de l'examen microscopique, du reste peu concluant, nous avons eu recours à la calcination à basse température, au traitement par différents acides, pour examiner les colorations des liqueurs et des précipités; au traitement par le citrate d'ammoniaque, pour connaître la quantité d'azote organique soluble dans ce réactif; des différentes matières étudiées comparativement, savoir l'azote lui-même, le cuir, la corne, la viande, le sang et la laine.

« L'odeur nous avait tout d'abord fait présumer que l'engrais contenait du cuir; mais nos recherches, bien que semblant confirmer notre idée, ne l'établissaient pas d'une façon indiscutable.

« Nous avons alors songé que, si l'engrais contenait du cuir, il y avait lieu de penser que c'étaient des résidus de cuirs tannés; que, par conséquent, nous pourrions y retrouver du tannin plus ou moins détruit ou transformé toutefois, car la matière paraissait avoir été portée à haute température.

« Nous avons donc épuisé à l'eau bouillante l'engrais, le cuir et les autres matières; en même temps nous prenions pour terme de comparaison une solution de tannin : nous avons obtenu les résultats suivants :

	Par le perchlorure de fer.	Par le bichromate de potasse.	Par l'acétate de fer.	Par la fuchsine.
Engrais........	Précipité gris coloré en bleu.	Précipité brun.	Précipité violet bleuâtre foncé.	Précipité rouge.
Cuir...........	Précipité bleu noir.......	Précipité brun.	Précipité violet bleuâtre foncé.	Précipité rouge.
Tannin........	Précipité bleu noir.......	Précipité brun.	Précipité bleu noir........	Précipité rouge.

« Les autres matières, cornes, viande, sang, n'ont rien donné.

« Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de signaler cette manière de reconnaître, par la présence du tannin, plus ou moins modifié dans un engrais, si l'azote organique qu'il contient provient du cuir ou d'une autre matière. »

— Sur l'emploi thérapeutique du chlorhydrate neutre de quinine. Note de M. A. Clermont, présentée par M. Debray.

« Je prépare facilement l'hydrochlorate de quinine en faisant dissoudre dans la quantité d'eau convenable, d'une part, 1 équivalent de sulfate de quinine neutre (548 gr.), et d'autre part, 2 équivalents de chlorure de baryum sec (208 gr.) (1) et mélangeant les deux liquides; après séparation du sulfate de baryte formé, la liqueur évaporée abandonne à l'état solide le chlorhydrate neutre de quinine. La dissolution franchement amère de ce sel *n'a pas de saveur caustique.* »

— Sur la morphologie des fibres musculaires chez les Échinorhynques. Note de M. R. Koehler, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Étiologie de la diphtérie. — Transmission par les poussières atmosphériques. — Influence des fumiers, des dépôts de chiffons ou de paille. — Rôle de la volaille préalablement infectée. Note de M. J. Tessier, présentée par M. Marey.

— La périodicité des perturbations magnétiques et la période solaire. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— M. Carl Hamm confirme les indications qu'il a communiquées dans la dernière séance sur la puissance explosive et sur la sécurité de l'emploi de la bellite, en envoyant les procès-verbaux d'expériences qui ont été faites par M. le professeur Clève, de l'Université d'Upsal, et par des officiers d'artillerie suédois et norvégiens.

Séance du 13 juin. — Notice sur la vie et les travaux de M. Laguerre, membre de la section de géométrie, par M. Poincaré.

— Méthode générale pour la détermination de la constante de l'aberration. Calcul de l'azimut de la direction horizontale du mouvement terrestre, par M. Lœwy.

— Sur la synchronisation d'une oscillation faiblement amortie. Indicatrice de synchronisation représentant le régime variable. Note de M. A. Cornu.

— Note sur les résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine, par M. H. Debray.

(1) On ajoute un léger excès de sulfate pour éliminer absolument la baryte.

— Figures en relief représentant les altitudes successives d'un pigeon pendant le vol. Disposition de ces figures sur un zootrope. Note de M. Marey.

— Les Pygmées des anciens d'après la science moderne, par M. A. de Quatrefages.

« L'auteur présente à l'Académie le volume qu'il vient de publier sous ce titre et l'accompagne d'une notice fort intéressante sur ce type humain, très curieux à plus d'un titre.

« Ces petits nègres sont aujourd'hui à peu près partout dispersés, morcelés et souvent traqués par des races plus grandes et plus fortes; on ne les trouve plus sur certains points du globe qu'ils ont occupés jadis; ils sont en voie de disparition sur bien d'autres. Ils n'en ont pas moins eu, dans le passé, leur temps de prospérité; ils ont joué un rôle ethnologique très réel; enfin ils sont devenus le sujet de légendes qu'ont accueillies les poètes et que n'ont pas dédaigné de nous transmettre les plus sérieux auteurs classiques. »

— Sur la construction et sur l'emploi du métronome en musique. Note de M. G.-A. Hirn.

— Fluorescences du manganèse et du bismuth. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— M. Verneuil prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de médecine et de chirurgie, par suite du décès de M. Gosselin.

— MM. Cornil et Lannelongue adressent la même demande.

— Observation de la planète Borrelly, faite à l'observatoire d'Alger par M. Trépied.

— Observation de la nouvelle planète (267), découverte à Nice, le 27 mai, par M. Charlois.

— Sur une partition de nombres. Note de M. Camille de Polignac.

— Formule pratique pour le calcul des rondelles Belleville. Note de M. Rateau, présentée par M. Haton de la Goupillière.

— Sur les variations des spectres d'absorption des composés du didyme. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur un nouveau modèle d'électromètre. Note de M. J. Carpentier, présentée par M. Mascart.

— Sur un pendule électrique. Note de M. J. Carpentier, présentée par M. Mascart.

— Sur le phénomène de Peltier dans une pile hydro-électrique. Note de M. P. Duhem, présentée par M. Debray.

— Recherches sur les phosphates trimétalliques. Note de M. A. Joly, présentée par M. Berthelot.

Cette note a été précédée d'observations de M. Berthelot que nous allons publier, car elle fait ressortir tout l'intérêt de ce mémoire et nous dispensera de l'analyser.

« Les expériences de M. Joly, dit M. Berthelot, que j'ai présentées dans la séance actuelle à l'Académie, apportent des données nouvelles et très intéressantes à notre connaissance des phosphates terreux. En même temps qu'elles confirment les données numériques des essais thermochimiques antérieurs, elles les étendent et en modifient sur certains points l'interprétation.

« J'avais établi l'existence de deux états distincts des phosphates terreux, du phosphate tribarytique en particulier : un état colloïdal et un état cristallisé, ce dernier répondant à un dégagement de chaleur plus considérable. M. Joly confirme d'abord l'existence de l'état colloïdal, ainsi que la valeur des chaleurs de neutralisation correspondantes :

Soit pour PO^3H^3 étendu $+ 3$ BaO dissoute.............. $+30^{cal}$ à $+32^{cal}$.,

suivant la dilution et la température. La strontiane et la chaux donnent des valeurs très voisines; avec la magnésie, on a un chiffre un peu plus faible, soit $+29$ calories.

« Quant à l'état cristallisé, M. Joly a introduit une distinction nouvelle. Il distingue, en effet, les phosphates simples et les phosphates doubles. Comme types des premiers, on peut citer les phosphates grenus, cristallins, tels que le phosphate tribarytique, dont la chaleur de formation est d'environ + 39 calories, conformément à des déterminations que j'avais exécutées avec M. Louguinine en 1875. La transformation lente du sel colloïdal, pris isolément, en sel cristallisé, s'effectue donc avec dégagement de chaleur et tendance vers le maximum thermique.

« Lorsque le sel colloïdal ne se trouve pas seul, mais maintenu en présence d'une solution de chlorure alcalin, de sodium par exemple, résultant de sa précipitation antérieure, un nouveau phénomène intervient; c'est une sorte de rétrogradation, en vertu de laquelle le sel initial à base unique se change plus ou moins lentement en un sel double cristallisé, renfermant 2 équivalents de la base terreuse pour 1 équivalent de soude et une certaine dose d'eau de cristallisation. Cette transformation nouvelle et inattendue constitue le principal intérêt du travail de M. Joly. Elle fournit d'ailleurs, comme il a pris soin de le faire observer, une nouvelle vérification du principe du travail maximum, car la formation du sel double répond à un dégagement de chaleur plus grand que la formation du sel simple, dans son état colloïdal et même dans son état cristallisé. Le système mis en expérience tend ainsi, comme toujours, par des étapes successives, vers la plus grande dissipation de son énergie intérieure. »

— Sur les vanadates métalliques. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray (suite).

— Sur les chlorhydrates de chlorures : chlorhydrate de perchlorure de fer. Note de M. Engel, présentée par M. Friedel.

— De la précipitation simultanée des mélanges d'iodates et de sulfates par les sels barytiques. Note de M. Chroustchoff, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'influence de la chaleur et de la lumière dans les chlorurations. Note de M. Henri Gautier, présentée par M. Friedel.

— Sur la sébacedinitranilide. Note de M. Gustave Gehring.

— Action de l'acide acétique cristallisable sur le camphène lévogyre. Note de M. J. Lafont, présentée par M. Berthelot.

— Sur quelques dérivés de l'inosite. Note de M. Maquenne, présentée par M. Friedel (3e note).

« En résumé, l'inosite est un alcool hexatomique à fonction simple dérivé de l'hezaméthylène; elle doit être considérée comme une mannite à chaîne fermée, et non comme un polyphénol; on savait d'ailleurs déjà qu'elle ne possède pas les liaisons multiples qui sont le caractère distinctif des corps aromatiques. »

— Sur deux principes cristallisés extraits du santal rouge, la ptérocarpine et l'homoptérocarpine. Note de MM. Cazeneuve et Hugounenq, présentée par M. Friedel.

« On a isolé du bois de santal rouge (*Pterocarpus santalinus*) la matière colorante ou *santaline* (Pelletier, Meier, Weyermann et Hæffely) et un principe cristallisé, le *santal* $C^8H^6O^3$ (Weidel), isomérique avec le pipéronal. L'un de nous a signalé, il y a quelques années, une nouvelle substance magnifiquement cristallisée, et qu'il a désignée sous le nom de *ptérocarpine*. L'étude de ce corps, différent du santal de Weidel, n'avait pas été approfondie.

« Nous venons de reprendre l'étude de la ptérocarpine. L'extraction de ce principe immédiat nous a permis d'isoler conjointement une substance qui paraît en être un homologue inférieur s'en rapprochant par ses propriétés chimiques fondamentales. Nous réservons le nom de *ptérocarpine* à ce corps nouveau, appelant *homoptérocarpine* le corps primitivement décrit par l'un de nous, lequel renferme 2 CH^2 en plus, pour nous conformer à la règle habituelle. »

Après une première étude faite, les auteurs annoncent la suite.

— Sur une combinaison de l'acide chromique avec l'aniline. Note de MM. Ch. Girard et L. L'Hote, présentée par M. Péligot.

« L'aniline est une base organique susceptible de s'unir avec la plupart des acides en formant des composés cristallisés analogues aux sels ammoniacaux par leur constitution.

« Ainsi, les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, arsénique, peuvent se combiner directement avec l'aniline.

« Lorsqu'on fait réagir l'acide chromique sur l'aniline, on n'obtient pas de chromate défini. La température s'élève rapidement et la réaction est très vive; il y a réduction de l'acide chromique et transformation de l'aniline en produits oxydés. Pour préparer un chromate d'aniline, il faut opérer par double décomposition. Nous avons fait réagir successivement le chromate de potasse et le bichromate sur un sel d'aniline; le chromate neutre n'a pas donné de sel bien caractérisé, mais le bichromate, au contraire, a fourni une combinaison parfaitement cristallisée.

« Il est important de préciser les conditions nécessaires à la formation de ce chromate d'aniline. On prend des solutions saturées de bichromate de potasse et de chlorhydrate d'aniline, aussi froides que possible, qu'on mélange à volumes égaux. On assiste alors à la formation de nombreux cristaux jaunes qui remplissent la solution. La masse cristalline est immédiatement jetée sur un entonnoir en relation avec la trompe à eau. Les cristaux égouttés, lavés avec une petite quantité d'eau, sont rapidement débarrassés du chlorure de potassium qui les imprègne. Le sel, étendu sur une plaque de porcelaine dégourdie, est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

« En substituant au bichromate de potasse le bichromate de soude, de chaux ou d'ammoniaque, on observe une réaction analogue, avec production de chromate cristallisé. »

Après avoir décrit les propriétés de ce sel et sa composition, les auteurs ajoutent :

« Le bichromate d'aniline, traité par l'eau chaude, engendre diverses matières colorantes violettes semblables à la mauvéine (violet Perkin). De même, en faisant réagir le chlorhydrate d'aniline et l'aniline en excès sur le bichromate d'aniline, on obtient plusieurs produits colorés analogues par leurs nuances à la violaniline et à l'induline.

« Dans une prochaine communication, nous donnerons l'étude des matières colorantes résultant des diverses transformations du bichromate d'aniline. »

Cette seconde partie promet d'être particulièrement intéressante ; il est à désirer qu'elle ne se fasse pas trop attendre.

— Sur la composition des beurres de diverses provenances. Note de M. E. Duclaux, présentée par M. Péligot :

« On considère d'ordinaire les beurres de diverses provenances comme ayant une composition immédiate à peu près identique et ne se distinguant les uns des autres que par la nature de ces matériaux fugaces et difficiles à étudier qui donnent à chaque beurre son parfum et sa saveur. Aussi est-ce une opinion courante que la production d'un bon beurre est partout affaire de méthode et de soins, dans laquelle la nature du laitage ne joue qu'un rôle relativement secondaire.

« Cette opinion s'est raffermie et précisée dans ces dernières années, à la suite des nombreux dosages des acides gras fixes du beurre. Ces dosages, faits par la méthode de Hehner et Angell plus ou moins modifiée, ont fait voir que, dans les beurres les plus divers, la proportion des acides gras fixes, séparés par saponification et pesés en bloc, ne varie guère de plus de 1 pour 100 autour d'une certaine moyenne. Quant à la composition du mélange qu'ils forment, on n'a guère, pour l'étudier, que la méthode imparfaite de la détermination des points de fusion et de solidification, et, de ce côté-là encore, tous les beurres se confondent ou à peu près.

« Je suis arrivé à des conclusions tout autres en étudiant, par la méthode que j'ai fait connaître (1), la proportion et la composition des acides gras volatils dans des beurres de provenances variées et aussi sûres que possible, car ce que j'ai analysé, ce sont les lots primés aux expositions annuelles du Palais de l'Industrie. . . . .

(1) *Comptes rendus*, t. 102, p. 1022, et *Moniteur scientifique*, 1886, juin, p. 769, livr. 534.

« Je ne veux pas insister, pour le moment, sur les conséquences à tirer de ces faits au point de vue de la saveur des beurres et de leurs facultés de conservation ; je me borne à en tirer la conclusion que, contrairement à l'opinion commune, la fabrication d'un beurre de type déterminé n'est pas seulement une affaire de soins, et qu'on aurait beau importer en Bretagne ou ailleurs les pratiques de la beurrerie normande qu'on n'y produirait pas du beurre d'Isigny. Y réussirait-on en important, en outre, la race et le mode d'alimentation et d'élevage des animaux ? Ne serait-on pas conduit à tenir compte aussi de la nature des herbages, c'est-à-dire de la constitution géologique du sol ? Quelle est, en outre, l'influence de la saison sur la composition élémentaire du beurre ? Celle de l'âge du lait ? Ce sont là autant de questions connexes que je n'ai encore fait qu'aborder superficiellement, et sur lesquelles je compte revenir. »

— Sur les fermentations par le protoplasme d'un animal récemment tué. Note de M. Fokker (de Gröningue).

— Sur les premiers phénomènes du développement des *Dendrocoles* d'eau douce. Note de M. Paul Hallez, adressée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Rôle des actions mécaniques en Provence; explication de l'anomalie stratégraphique de Beausset. Note de M. Marcel Bertrand, présentée par M. Daubrée.

— Observations sur les actions métamorphiques du granite et des filons de quartz aux environs de Morlaix. Note de M. Munier-Chalmas, présentée par M. Hébert.

— Recherches sur les bœufs à tête boule-dogue. Note de M. Dareste.

— Sur les grands kystes sarcomateux du petit bassin. Note de M. V. Cornil, présentée par M. Bouchard.

— Recherches sur la nature et l'anatomie pathologique de la leucoplasie buccale. Note de M. H. Leloir, présentée par M. Bouchard.

Comité secret. — La section de médecine et chirurgie, par l'organe de son doyen, M. Marey, présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante dans son sein, par suite du décès de M. Gosselin :

En première ligne. M. Verneuil.

En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*. M. Cornil. M. Guyon. M. Lannelongue. M. Trélat.

Les titres de ces candidats sont discutés. L'élection aura lieu dans la prochaine séance. Elle a eu lieu et M. Verneuil a été nommé par 47 voix sur 54 votants.

CHAMP D'EXPÉRIENCES DE VINCENNES

CONFÉRENCES AGRICOLES DE 1887

M. Georges Ville consacrera six conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles.

1er dimanche.......	19 juin,	4e dimanche.......	10 juillet,
2e dimanche.......	26 juin,	5e dimanche.......	17 juillet,
3e dimanche.......	3 juillet,	6e dimanche.......	24 juillet,

à 2 heures très précises.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue de la Tourelle, près la redoute de Gravelle.

Ce qui fera le caractère des conférences de cette année, c'est la place plus étendue donnée à la sidération et à ses applications.

SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL. — EAU CÉLESTE

PROCÉDÉS CASTHELAZ

Les composés à base de cuivre employés à l'état liquide dans le traitement de la vigne contre le mildew ou *Peronospora viticola* peuvent se ramener à deux types.

Les composés cupriques insolubles comprenant la bouillie bordelaise, les oxydes ou les sels de cuivre insolubles et le carbonate de cuivre indiqué dernièrement par M. E. Masson, professeur à l'école de viticulture de Beaune.

Les composés cupriques solubles comprenant le sulfate de cuivre ammoniacal ou l'eau céleste, recommandée par le professeur Audoyneau, et l'ammoniure de cuivre de M. Bellot des Minières, obtenu en faisant réagir l'ammoniaque liquide sur le cuivre métallique, etc.

Les composés cupriques solubles semblent actuellement préférés et spécialement ceux à l'ammoniaque qui, après évaporation de cette dernière, laissent en réserve sur chaque feuille une quantité de cuivre suffisante pour protéger la vigne contre le mildew.

Les quantités d'ammoniaque liquide consommées cette année par la viticulture ont été si considérables, que les prix de l'ammoniaque ont doublé et même triplé dans les centres de consommation. Actuellement on ne peut se procurer les quantités d'ammoniaque nécessaires pour continuer le traitement à l'eau céleste.

Dans ces conditions, il y avait un grand intérêt et une utilité immédiate à trouver un procédé remplaçant l'ammoniaque liquide dans la préparation du sulfate de cuivre ammoniacal ou eau céleste.

L'ensemble de mes procédés consiste à préparer le sulfate de cuivre ammoniacal extemporanément au sein même des liqueurs cupriques, quel qu'en soit l'acide, sans avoir recours à l'ammoniaque liquide fabriquée d'avance. Ils sont basés sur la facile décomposition des sels d'ammoniaque et de cuivre en solution, en présence de la chaux ou d'autres alcalis comme la soude ou la potasse. L'oxyde de cuivre et l'ammoniaque se trouvant à l'état naissant la précipitation du cuivre et sa redissolution sont extemporanées.

Le sulfate d'ammoniaque est le plus abondant des sels ammoniacaux dans le commerce et le plus employé en agriculture; il se trouve partout et à la portée de tous. — C'est en même temps le sel le plus économique en raison de son bas prix, il est ainsi tout indiqué pour remplacer l'ammoniaque liquide.

Le sulfate d'ammoniaque combiné au sulfate de cuivre donne un sulfate double de cuivre et d'ammoniaque qui, dissous dans l'eau et traité par la potasse, la soude ou la chaux, donne instantanément naissance à l'eau céleste.

Les mixtions bleues Casthelaz qui ne sont autre que du sulfate de cuivre ammoniacal ou eau céleste, sont de deux natures :

Les mixtions bleues concentrées préparées d'avance, pouvant contenir de 10 à 20 pour 100 de sulfate de cuivre, et qu'il suffit d'étendre d'eau au moment de s'en servir.

Les mixtions bleues faibles préparées par le viticulteur au moment de l'emploi et sur les lieux.

Mixtion bleue potassique.

	kil.
Sulfate de cuivre cristallisé	10
Sulfate d'ammoniaque	10 500
Potasse caustique liquide 36°	14
Eau	65 500
Ensemble	100 000

En plus du sulfate de cuivre ammoniacal, la mixtion bleue potassique contient du sulfate de potasse neutre, engrais précieux pour la vigne.

Mixtion bleue sodique.

	kil.
Sulfate de cuivre cristallisé	10
Sulfate d'ammoniaque	10 500
Soude caustique liquide 40°	15
Eau	65 500
Ensemble	100 000

Il faut observer que la quantité de sulfate d'ammoniaque doit être augmentée suivant le titre de ce sel.

La seule précaution à prendre consiste à n'ajouter que la quantité de soude caustique strictement nécessaire pour redissoudre le premier précipité d'oxyde de cuivre qui se produit : il faut s'arrêter aussitôt que la mixtion ou l'eau céleste est claire et franchement bleue. Si l'on ajoute un excès de soude, il y a précipitation de sulfates basiques cuprico-ammoniacaux d'une extrême ténuité, qui peuvent rendre les mêmes services dans le traitement du mildew, mais que mieux vaut éviter, le viticulteur n'étant pas habitué à voir ce précipité dans l'eau céleste.

Après réaction, la potasse ou la soude n'existent plus à l'état d'alcali caustique, mais à l'état de sulfate neutre inoffensif.

Ainsi obtenues, les mixtions bleues contiennent 10 pour 100 de sulfate de cuivre transformé en sulfate de cuivre ammoniacal ou eau céleste. Etendues de 9 fois leur poids d'eau, elles donnent la solution à 1 pour 100 employée généralement.

En plus de l'eau céleste, la mixtion bleue sodique contient du sulfate de soude en si faible proportion et dans un tel état de dilution, quand la liqueur est ramenée au centième, qu'il peut être négligé.

Nous nous rencontrons sur ce point avec M. Émile Masson, professeur à Beaune, car son hydrocarbonate de cuivre obtenu par la précipitation du sulfate de cuivre par le carbonate de soude contient les mêmes proportions de sulfate de soude que la mixtion bleue.

Mixtion bleue calcique.

	kil.
Sulfate de cuivre cristallisé	1
Sulfate d'ammoniaque	1 050
Chaux délitée	0 750
Eau	50 ou 100

suivant le titre auquel on veut obtenir la mixtion à 2 ou à 1 pour 100 de sulfate de cuivre.

Les précautions à prendre consistent dans le choix de la chaux et la bonne préparation du lait de chaux. Mieux la chaux est hydratée et plus sont concentrées les liqueurs de sulfate de cuivre et de sulfate d'ammoniaque, mieux s'opère la réaction. Une agitation prolongée est nécessaire avec la chaux. Les solutions initiales doivent être préparées de manière à obtenir d'abord une mixtion à 3 ou 4 pour 100 de sulfate de cuivre que l'on ramène ensuite, par addition d'eau, au titre de 1 pour 100, le plus généralement employé.

Le sulfate de cuivre ammoniacal formé est accompagné d'un précipité de sulfate de chaux qu'il est possible de séparer par décantation. Comme il contient toujours une petite quantité de sel cuprique, mieux vaut le volatiliser, en même temps que l'eau céleste, ce que l'on peut faire, en raison de sa grande ténuité, au moyen des instruments actuellement en usage.

La mixtion bleue calcique peut être considérée comme un produit mixte, participant des propriétés de la bouillie bordelaise et des avantages de l'eau céleste.

De l'ensemble des faits ci-dessus, il résulte que les procédés Casthelaz, prompts et économiques, permettent de fabriquer extemporanément et partout, sans ammoniaque liquide, toutes les quantités d'eau céleste nécessaires à la vigne.

Rien n'est changé pour le viticulteur qui se trouve, en fin d'opération, en présence du sulfate de cuivre ammoniacal ou de l'eau céleste qu'il a l'habitude d'employer, qu'il connaît et qu'il sait propre à combattre victorieusement le mildew.

EXPOSITION DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Pour la seconde fois, depuis deux ans, la Société Chimique a convoqué les chimistes, au Conservatoire des Arts-et-Métiers, à une exposition sommaire, sans prétention mais non sans intérêt. Le Conservatoire, probablement grâce à l'appui de M. Aimé Girard, leur a offert une élégante hospitalité dans la belle salle de sa bibliothèque.

Les deux rangées de tables qui servent d'ordinaire aux lecteurs étaient recouvertes des produits résumant les derniers travaux des chimistes les plus éminents. La durée trop courte de cette exposition nous impose le devoir d'en signaler l'intérêt pour les nombreuses personnes qui n'ont pu la visiter. Il ne peut entrer dans le cadre de cette courte revue, d'étudier avec détails la valeur des produits exposés : ce serait d'ailleurs empiéter sur la mission de la Société chimique qui, nous n'en doutons pas, compensera, par l'examen qu'elle fera des objets exposés, le dérangement et la peine qu'ont pris les savants en envoyant le résultat de leurs travaux.

En entrant, on aperçoit l'exposition de M. C. Vincent, le savant professeur de l'École Centrale, qui nous montre une fois de plus ses propylamines (mono, di, tri), de la dipropylbenzine, et un superbe échantillon de dipropyloxamide.

MM. Cazeneuve et Hugounenq exposent leur série de dérivés extraits du santal; à remarquer un échantillon d'homoptérocarpine cristallisée en magnifiques aiguilles soyeuses. M. Cazeneuve nous montre toute sa série des camphres comprenant de très beaux cristaux de camphre bromonitré ainsi qu'un appareil pour le dosage rapide de l'urée. Ces produits viennent de l'un des laboratoires de la Faculté de médecine de Lyon.

MM. Friedel et Crafts exposent le résultat de leurs recherches sur les actions du chlorure d'aluminium. On sait que ce puissant agent de synthèse est employé aujourd'hui industriellement dans l'industrie des couleurs d'aniline. Le chlorure d'aluminium n'est pas au bout de ses applications dans des mains aussi habiles que celles de MM. Friedel et Crafts.

M. Friedel, toujours modeste, n'a rien voulu exposer à lui tout seul; mais, cette année, comme l'année dernière, bien des exposants auraient pu ajouter à leur nom « *sous l'inspiration et les conseils de M. Friedel.* »

M. Combes nous montre des corps très complexes dérivés du chlorure d'acétyle au moyen de l'action du chlorure d'aluminium. Son travail fait preuve d'une remarquable habileté.

M. Béhal expose une série des corps intéressants dérivant de la série non saturée. Nous remarquons du dipropargyle, l'isomère gras de la benzine découvert par M. Henry de Louvain.

M. Bigot nous montre un échantillon de chlorure de benzoïle obtenu par sa nouvelle méthode (action du zinc sur le phénylchloroforme). Nul doute que si l'emploi du chlorure de benzoïle devient industriel, on ne se serve de l'élégant procédé de M. Bigot pour le préparer sur une grande échelle.

M. Gorgeu nous envoie ses remarquables et patientes synthèses d'espèces minérales qu'il obtient dans un champ où tout paraissait épuisé, et où il découvre un filon nouveau.

M. Lindet expose de très intéressants dérivés des chlorures doubles de phosphore et d'or. C'est à lui que nous devons l'organisation matérielle de l'exposition.

M. A. Saglier expose de magnifiques sels doubles de cuivre et d'ammoniaque. On a remarqué un beau corps dérivant de l'action du soufre sur la diméthylaniline.

M. A. Ditte, professeur à la Faculté de Caen, a montré une superbe collection sur le vanadium et les vanadates. Nous ne pouvons que renvoyer aux récents *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, où cette consciencieuse étude, qui est un modèle de précition, se trouve développée comme elle le mérite.

M. Maquenne, préparateur de M. P. P. Dehérain, a envoyé ses études sur l'inosite, alcool aromatique retiré des feuilles de noyer. Il expose également les dérivés de la quinone qui lui ont servi à établir la constitution de l'inosite.

M. Arnaud, du Muséum, expose le principe nouveau qu'il a découvert dans les légumes, la carotine, hydrocarbure des plus intéressants. Rappelons que M. Arnaud est l'heureux inventeur des applications de la cinchonamine au dosage des nitrates, méthode que nous emploierons probablement en France quand elle aura fait ses preuves à l'étranger et qu'elle nous sera revenue sous un nom exotique.

M. Taret montre de jolis échantillons d'isodulcite.

M. Laugier expose les sélénites de manganèse qui continuent à élucider l'histoire chimique du sélénium, métalloïde si peu étudié et déjà important pour ses applications électriques.

M. Fabre envoie une remarquable série d'aluns séléniques.

M. Lecanu expose toute une série de sulfonites très intéressants.

M. Adam a montré les dérivés du diphényle et un bel échantillon de fluorène synthétique.

La Société centrale de produits chimiques (ancienne maison Rousseau) dirigée par M. E. Vlasto, ingénieur des Arts et Manufactures, et qui possède aujourd'hui un chimiste éminent, M. G. de Bechi, a une exposition de produits organiques vraiment intéressante. Du diphényle cristallisé comme nous n'en avons jamais vu, de magnifiques lamelles d'azobenzine, du triphénylméthane en belles aiguilles fluorescentes, et bien d'autres encore que nous passons sous silence. Nous avons remarqué encore des appareils et des dispositifs très ingénieux, ainsi qu'une très belle collection de couleurs de goudron de houille comprenant les matières premières et les produits fabriqués et donnant une idée des plus complètes sur cette intéressante industrie. Cette exposition peut lutter hardiment avec les expositions allemandes qui passaient pour être sans rivales à Anvers et à Amsterdam.

MM. Paul Rousseau et C^e^ exposaient un laboratoire portefeuille photographique assez bien compris et quelques produits présentant peu d'intérêt scientifique. Nous avons remarqué entre autres un échantillon de borate de manganèse.

La maison Billault s'est fait peu remarquer cette année. Cependant, ses sels de strychnine et sa terpine sublimée étaient jolis. Ses platinocyanures de potassium, de calcium, de sodium et de magnésium remarquables, sont aussi beaux que ceux que M. Schuchardt exposait à Anvers. On a remarqué de l'acide picramique fort beau. Mais pourquoi le nom de M. Vincent n'accompagne-t-il pas le chlorure de méthyle exposé par la maison Billault? Ce ne serait que justice.

MM. Durand et Huguenin envoient des échantillons de leur fabrication à Saint-Fons; nous croyons qu'ils sont aujourd'hui à la tête de l'industrie des matières colorantes extraites de l'acide gallique et des tannins : galléine, gallo-cyanine, céruléine, etc. Ils exposent également un ingénieux appareil à distillations fractionnées.

MM. Schlumberger et Cerckel nous montrent l'acide salicylique et ses sels variés. Remarqué de la terpine fort bien cristallisée, du salol également fort beau.

M. de Laire envoie sa vanilline, de l'acétyle eugénol, de la coniférine.

M. L'Hote a exposé du chlorure de vanadyle obtenu par l'action du chlore sur le minerai de vanadium. Le procédé de M. L'Hote nous paraît susceptible de s'appliquer au traitement industriel du minerai de vanadium ; il fournit un acide vanadique absolument pur. C'est une application des plus élégantes des procédés d'analyse.

M. Feil, ou plutôt ceux qui veulent justement honorer sa mémoire, ont exposé des essais de cristallisation par voie ignée.

M. Hanriot, l'aimable organisateur de l'exposition, nous montre ses intéressantes études sur l'anémomine. M. Millot a exposé du biuret, de l'ammélide, de la guanidine et de la matière azulmique. Ce qu'il y a d'intéressant, c'est que ces produits sont obtenus par l'électrolyse du carbone.

M. Armet de Lisle se distingue, ou plutôt continue à se distinguer par ses sels de

quinine. Mais M. Viennot le suit dans cette voie : tous les deux ont de beaux échantillons, et l'on peut être sûr en prenant l'une de ces marques françaises de ne pas payer de la cinchonine pour de la quinine.

M. Cowles, à Lockport (États-Unis) a envoyé quelques échantillons de bronze d'aluminium et la photographie de la machine magnéto-électrique qui a servi à le produire.

M. Henry de l'Université de Louvain, a envoyé une belle série de produits acétiques et d'autres produits organiques tous obtenus par synthèse. On a remarqué un bel échantillon de dipropargyle.

Une intéressante collection est celle de M. Buisine étudiant le suint et tous les dérivés. Ces collections et monographies devraient être plus nombreuses. M. Buisine fera sans doute don de la sienne comme type au Conservatoire des Arts et Métiers.

L'École polytechnique est représentée par MM. Grimaux et Cloez. Ils ont envoyé des dérivés de l'érythrène obtenu par la compression des gaz d'huile. Ce sujet est très intéressant comme tous ceux qui s'attachent à élucider la constitution des produits industriels.

L'École municipale de physique et de chimie expose une vitrine contenant une foule de produits un peu trop menus comme taille et comme écriture, il est difficile de porter un jugement.

En résumé, cette exposition, où nulle sanction n'attire les exposants, où le public lui-même est à peine prévenu, offre un intérêt très réel et mérite d'être connue davantage. N'oublions pas que la chimie, science moderne et toute française, est devenue aujourd'hui cosmopolite ; nous avons toujours conservé un éminent état-major, il faut que, comme dans d'autres pays, nous ayons une ramée qui suive. Pour cela, rien de plus utile que ces expositions modestes, sans frais, où le moindre étudiant peut apporter dans un flacon le produit intéressant qu'il a conçu, étudié ou perfectionné, et le faire connaître.

M. de N.

(*Génie civil.*)

EMPLOI DE LA GLYCÉRINE POUR EMPÊCHER LA LAINE DE S'ALTÉRER PAR LA CHALEUR

Par J. Persoz.

Lorsqu'on expose la laine dans une étuve à l'influence d'un courant d'air sec chauffé aux environs de 110°, elle abandonne aisément toute son humidité, sans s'altérer. C'est sur ce principe qu'est basée l'épreuve du conditionnement. Si l'on porte la fibre à une température notablement supérieure, à 130° par exemple, elle commence à jaunir et à perdre de sa résistance ; enfin, sous l'action d'une chaleur plus élevée, elle manifeste une altération encore plus prononcée.

Voici une expérience qui nous a donné des résultats intéressants, en ce qu'elle offre le moyen de préserver la laine dans une certaine mesure contre les effets destructeurs de la chaleur :

Un fabricant de caoutchouc nous exprimait un jour le regret de ne pouvoir se procurer des tissus de laine supportant pendant 16 heures consécutives une température de 130° à 140°.

Tous ceux qu'il avait soumis à cette épreuve s'en étaient trouvés profondément atteints et se déchiraient sous le moindre effort. Il nous demandait en conséquence si, parmi les laines des diverses provenances, on en rencontrait qui résistassent mieux que d'autres à la chaleur, au moins quant à leur ténacité.

A son intention, nous réunîmes pour les essayer comparativement, et cela sans aucun espoir de succès, des échantillons de plusieurs laines filées (Australie, France, Buenos-

Ayres, Montévidéo, Turquie, etc.); mais partant de l'idée que la sécheresse était la cause principale du grand affaiblissement de la fibre, nous songeâmes à imprégner celle-ci d'une substance qui pût retarder le départ de l'humidité, ou même la remplacer dans son action préservatrice, nous voulons parler de la glycérine. En conséquence, les écheveaux de fils furent partagés chacun en trois parties, pour former des séries distinctes. La première devait être conservée intacte; la seconde était destinée à être chauffée telle quelle, dans les conditions indiquées; enfin la troisième devait être chauffée de même, mais après avoir été imprégnée d'une solution de glycérine pure à 10 pour 100.

On chauffa cette solution à 40° environ, pour y manœuvrer les échevettes de la troisième série, jusqu'à parfaite imbibition. Ces échantillons, exprimés avec soin, furent abandonnés à la dessiccation à l'air libre. En tenant compte de la quantité du liquide restant et de celui qu'on avait recueilli par expression, il fut établi que la laine avait retenu 13 pour 100 de son poids de glycérine anhydre.

Or, les échantillons des 2e et 3e séries ayant été chauffés ensemble en fabrique, on reconnut que tous ceux de la 2e, quelle que fût la provenance de la laine, étaient brûlés, tandis que tous ceux de la 3e, avaient parfaitement résisté. Dans cette expérience, une partie de la glycérine avait dû se volatiliser, mais il en était resté une proportion suffisante pour préserver la fibre, ce qui permettait d'atteindre le but proposé.

SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

Rapport fait par M. E. Bérard sur des procédés cryptographiques de M. A. Schlumberger.

Le numéro du *Bulletin de la Société d'Encouragement* qui contient ce rapport n'ayant pas encore paru, nous nous contenterons de signaler l'approbation donnée par la Société à ces curieux et importants procédés.

« M. Schlumberger, chimiste à Paris, a présenté à la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale une série de moyens ayant pour objet de signaler la falsification des valeurs fiduciaires sur papier et de constater l'identité de ces mêmes valeurs en utilisant certaines réactions chimiques.

« Les procédés imaginés par M. Schlumberger sont particulièrement applicables aux actions et obligations de Sociétés industrielles et financières ainsi qu'aux chèques et lettres de change. Pour les premières valeurs, il s'agissait de donner des garanties d'identité et d'empêcher les fraudes; pour la seconde espèce de valeurs, il fallait surtout s'attacher à combattre les tentatives d'escroquerie. »

« Les procédés imaginés par M. Schlumberger et auxquels il a donné le nom de *procédés cryptographiques* n'ont pas encore reçu la sanction d'une expérience assez longue, et pour ce motif votre Comité des arts chimiques estime qu'il y a lieu de les apprécier avec réserve; cependant il lui semble qu'on peut trouver dans ces essais des faits dignes d'appeler l'attention des gens d'affaires et des grandes administrations financières. Votre Comité vous propose en conséquence de remercier M. Schlumberger de son intéressante communication et de voter l'impression du présent rapport au *Bulletin* de la Société. »

Signé: E.-P. Bérard, *rapporteur.*

Approuvé en séance le 25 *mars* 1887.

(Séance du 27 mai.)

Conservation du beurre.

M. Pierre Grosfils, de Verviers, fait une communication sur son procédé pour la conservation du beurre. Après avoir énuméré les causes qui ont amené, depuis quelques années, l'avilissement du prix des produits de la laiterie, et particulièrement du beurre, il signale les conséquences si funestes de la surproduction de ce produit et de sa falsification par la margarine. Il a cherché un moyen de conserver pendant une longue période le beurre sans altération, de manière à pouvoir le transporter dans des contrées dont le climat ne permet pas sa production économique. Ce procédé est trouvé et a été déjà soumis à une expérience pratique de plus de six mois. M. Grosfils décrit les diverses phases de ses recherches; il a d'abord employé un gramme d'acide salicylique pour un kilogramme de beurre; mais après quelques semaines, le produit était altéré! Il pensa que la cessation de l'effet antiseptique de l'acide était due à sa cristallisation dans les substances non liquides qui en sont imprégnées. Après de nombreux essais, il découvrit à l'acide lactique la propriété d'empêcher cette cristallisation; cet acide est effectivement un dissolvant assez énergique de l'acide salicylique; il a l'avantage d'être hygrométrique, de ne point sécher dans les milieux qui en sont imprégnés, de produire également un effet antiseptique assez sensible, et enfin d'être absolument inoffensif au point de vue de l'alimentation humaine.

Empêcher la cristallisation de l'acide salicylique, c'était maintenir d'une façon indéfinie le pouvoir antiseptique de ce produit.

Le premier effet de sa découverte fut de permettre à M. Grosfils de diminuer insensiblement la proportion d'acide salicylique utilisé pour la conservation du beurre. Au lieu de mélanger un gramme d'acide par kilogramme, il tritura le beurre dans un liquide contenant 5 pour 1000 d'acide salicylique en présence de 3 pour 100 d'acide lactique. Il descendit successivement à des doses moindres d'acide salicylique et s'arrêta enfin à la proportion de 1 gramme d'acide sur 5,000 parties de liquide.

La dernière composition consiste donc en 98 parties d'eau, 2 parties d'acide lactique et 1/5000 d'acide salicylique.

Cette composition permet de conserver indéfiniment du beurre de bonne qualité, même à des températures élevées en été et dans les pays chauds. Si le beurre a déjà subi un commencement d'altération, des doses un peu supérieures, mais ne dépassant point dans la liqueur 1/1000, peuvent être nécessaires.

C'après les calculs établis par l'inventeur, le beurre, en supposant qu'il retienne 5 pour 100 de son poids du liquide, conserverait une partie d'acide salicylique sur 100,000 parties.

Mais l'auteur signale le point important suivant : l'acide lactique contenu dans la liqueur antiseptique à la dose plus conséquente de 2 pour 100 communique au beurre une seveur un peu acidule qui, sans être désagréable, doit disparaître, pour que le produit soit vendable.

Un simple lavage suffira, qu'il soit fait à l'eau, ou, préférablement, au lait écrémé additionné d'une pincée de bicarbonate de soude pour empêcher toute coagulation du caséum. Ce lavage enlève non seulement l'acide lactique et son goût, mais encore l'acide salicylique en solution, au point qu'il n'en reste plus que des traces à peine appréciables pour la réaction pourtant énergique du chlorure de fer sur ce produit.

Le procédé est des plus économiques, car la liqueur peut servir indéfiniment; elle reste inaltérable; il suffit de remplacer après chaque opération la quantité retenue par le beurre manipulé. La préparation d'un kilogramme de beurre par ce procédé peut tout au plus donner lieu à une dépense de 1 à 2 centimes.

L'inventeur a cherché une méthode pour la recherche quantitative de l'acide salicylique dans ses solutions, plus pratique et plus rapide que le procédé colorimétrique employé jusqu'à ce jour. Il a imaginé d'utiliser le pouvoir décolorant du protochlorure d'étain sur le mélange des solutions d'acide salicylique et de fer.

M. Grosfils termine sa communication en faisant connaître les statuts et les règlements du syndicat formé par les cultivateurs dans le district agricole de Verviers, pour restreindre et empêcher la fraude pratiquée par le mélange de la margarine au beurre, fraude si préjudiciable à l'agriculture. Ce syndicat comprend actuellement trois cents membres pour la protection du commerce du beurre pur. Les précautions prises sont suffisantes pour donner des résultats avantageux. Les analyses sont peu nombreuses, mais elles ont pour effet de donner confiance au consommateur et de maintenir les cultivateurs affiliés sous une surveillance incessante qui leur est salutaire et profitable.

M. le président remercie M. Grosfils de son intéressante communication, qui est renvoyée au Comité d'agriculture et à celui des arts chimiques.

Extrait des prix proposés pour l'année 1888 par la Société d'encouragement, rue de Rennes, 44, à Paris.

Les mémoires doivent être remis avant le 1er janvier 1888. Ce terme est de rigueur.

ARTS CHIMIQUES.

Prix de 2,000 francs pour la préparation économique de l'ozone et pour ses applications 2,000
Prix de 1,000 francs pour l'utilisation des résidus de fabrique. 1,000
Prix de 1,000 francs pour de nouvelles applications des corps simples non métalliques. 1,000
Prix de 1,000 francs pour la découverte d'un nouvel alliage utile aux arts. . . . 1,000
Prix de 4,000 francs pour la découverte de procédés capables de fournir, par des transformations chimiques quelconques, des espèces organiques utiles, telles que la quinine, le sucre de canne, etc. 4,000
Prix de 3,000 francs pour la fabrication courante d'un acier ou fer fondu doué de propriétés spéciales utiles, par l'incorporation d'un corps étranger. 3,000
Prix de 2,000 francs pour la découverte et la mise en œuvre d'un procédé pour l'utilisation du tanin contenu dans les écorces ou autres matières premières non encore employées dans la tannerie. 2,000
Prix de 2,000 francs pour la substitution à l'acide sulfurique dans la teinture, et notamment dans celle des soies, d'un autre composé donnant aux fibres l'apprêt voulu, mais n'exerçant pas sur elles la même action destructive. . . . 2,000
Prix de 1,000 francs pour un nouvel emploi industriel d'une substance minérale quelconque abondante et à bas prix. 1,000
Prix de 1,000 francs pour des perfectionnements apportés en France à la production et à l'exploitation des cendres de varech. 1,000
Prix de 2,000 francs et de 1,000 francs pour la fabrication industrielle, en France, de l'acide sulfurique fumant et de l'acide sulfurique anhydre. 3,000
Prix de 4,000 francs pour une application utile des métaux peu employés jusqu'ici dans l'industrie 4,000
Prix de 2,000 francs pour la production industrielle du chlore au moyen des résidus de la fabrication de la soude par l'ammoniaque. 2,000
Prix de 3,000 francs pour la fabrication de verres destinés aux opérations chimiques. 3,000
Prix de 3,000 francs pour la fabrication de grès cérames 3,000
Prix de 2,000 francs pour la fixation de l'azote de l'air, sous forme d'acide nitrique, d'ammoniaque ou de cyanogène 2,000
Prix de 3,000 francs pour la production artificielle du graphite propre à la fabrication des crayons. 3,000
Prix de 3,000 francs pour la préparation artificielle du diamant noir compact. . 3,000

Prix de 1,500 francs pour celui qui aura réalisé en France les plus grands progrès dans le soufflage du verre, principalement en ce qui concerne les appareils destinés aux usages scientifiques et industriels. 1,500

Prix de 3,000 francs pour l'étude scientifique d'un procédé industriel dont la théorie est encore imparfaitement connue 3,000

Prix de 3,000 francs pour une étude expérimentale des propriétés physiques ou mécaniques d'un ou plusieurs métaux ou alliages choisis parmi ceux qui sont d'un usage courant. 3,000

Prix de 4,000 francs pour une publication utile à l'industrie chimique ou métallurgique (traités, mémoires). 4,000

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Janvier 1887.

I. — Produits chimiques.

— 178334. — 3 septembre 1886, Compagnie dite : *The Purifier Company*, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans la fabrication de matières applicables à la filtration et à la purification des liquides et des gaz.

— 178366. — 6 septembre 1886, Gérard, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Produit industriel nouveau fournissant, à l'état solide, des fils et plaques susceptibles d'applications diverses, et à l'état liquide, constituant un vernis.

— 178367. — 6 septembre 1886, Gérard, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de fils au moyen de matières visqueuses ou pâteuses.

— 178384. — 7 septembre 1886, Thouvenin, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Produit nouveau destiné à remplacer la gomme naturelle et sa fabrication.

— 178522. — 15 septembre 1886, Graff, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de précipitation des eaux de lavage provenant des lavoirs ou des carderies de laine.

— 178535. — 10 septembre 1886, Abadie, à Angoulême. — Chasse-pâte mélangeur, supprimant complétement l'écarteur et les poussoirs dans les meules roulantes verticales.

— 178569. — 18 septembre 1886, Grange, à Aiguebelle (Savoie). — Fabrication des produits impalpables par un nouveau procédé de ventilation.

178578. — 17 septembre 1886. Piefke, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Modifications dans la construction d'appareils à filtrer.

— 178582. — 17 septembre 1886, Roser, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système de fabrication du dinitrodibenzyl.

— 178586. — 17 septembre 1886, Eryksson et Nordling, représentés par Pagès et Joubert, rue Sainte-Apolline, 2, Paris. — Caillette sèche dite : *Siccocoaguline*, et son procédé de fabrication.

— 178595. — 17 septembre 1886, Nast, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé d'extraction de l'ammoniaque des fumiers et autres matières organiques.

— 178605. — 18 septembre 1886, Sprengel, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la production de l'acide sulfurique.

— 178626. — 20 septembre 1886, Solvay, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédés et appareils servant à la conversion des phosphates naturels et autres en produits assimilables par les végétaux et en sous-produits de valeur.

— 178674. — 22 septembre 1886, Cant, représenté par M. Matrany et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Perfectionnements dans les procédés et appareils employés pour produire et régler la ventilation (Brevet anglais.)

— 178698. — 23 septembre 1886, Nikiforoff, représenté par Matray et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la benzole, de l'anthracène, de la naphtaline et d'autres produits tirés du naphte ou de ses résidus.

— 178734. — 25 septembre 1886, Compagnie dite : *The purifier Company*, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Matière filtrante `décolorante et désinfectante, ainsi que ses procédés de fabrication.

— 178837. — 2 octobre 1886, Société Muller, Packard et Ce, représentée par Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouveau procédé pour obtenir les sels doubles du supersulfate et du bisuperphosphate des alcalis, en employant des sulfates neutres et de l'acide phosphorique concentré.

— 178839. — 4 octobre 1886, Société A. Boude et fils, rue Saint-Jacques, 8, Marseille. — Appareil répartiteur de vapeurs de soufre dans les condensateurs ou chambres qui servent à la fabrication du soufre sublimé ou fleur de soufre.

II. — Matières colorantes, encres.

— 178364. — 6 septembre 1886, Société L. Durand et Huguenin, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de nouvelles matières colorantes.

— 178385. — 7 septembre 1886, Baker, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Fabrication d'un bleu de réorcine.

— 178391. — 7 septembre 1886, Collin et Errani, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau genre d'encre applicable plus spécialement à l'imprimerie.

— 178616. — 18 septembre 1886, docteur Limpach, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de séparation de la xylidine brute en isomères applicables à la fabrication des matières colorantes.

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 178556. — 16 septembre 1886, De la Place, représenté par Dubail, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour teindre les cheveux ou leur rendre leur nuance primitive (Brevet anglais.)

— 178666. — 25 septembre 1886, Girard et Espanet, rue de la République, 93, à Marseille. — Introduction de la ramie pure ou additionnée de toute autre matière dans la fabrication des scourtins servant à l'huilerie pour le pressage de toutes graines.

— 178796. — 1er octobre 1886, Ollivier et Ferchat, représenté par Delpey, rue des Templiers, 25, à Marseille. — Fabrication d'un savon spécial simultanément détersif, décolorant, antiseptique et désinfectant.

— 178826. — 6 octobre 1886, Société Vantomme et Geenens, rue Parmentier, 21, à Roubaix. — Amélioration et perfectionnement apportés au moule pour la fabrication des chandelles, cierges, bougies, etc.

— 178846. — 4 octobre 1886, Martini, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau genre d'étreindelle tissée en forme de croix.

V. — Essences, résines, cires, caoutchouc.

— 178346. — 4 septembre 1886, Mourlol fils, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Traitement des huiles lourdes provenant de la distillation de l'écorce du bouleau et application industrielle des produits qui en résultent.

— 178517. — 15 septembre 1886, Elliott, représenté par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Procédé nouveau de fabrication des couleurs à usages artistiques et analogues.

— 178528. — 17 août 1886, Bourbon, Torrilhon et Germain, à Clermont-Ferrand. — Système de pétrole et essence minérale solidifiés et de lampe ignostatique.

— 178810. — 30 septembre 1886, Montariot, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Composition servant au nettoyage des surfaces métalliques et autres, dite *Brillant français*.

VI. — Sucre.

— 178360. — 6 septembre 1886, Heddle Glen et Stewart, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés à la filtration et à la décoloration des sirops et autres liquides saccharifères, ainsi qu'à la préparation d'une matière destinée à cet usage (Brevets anglais.)

— 178379. — 7 septembre 1886, Carré, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de fabrication de sucre en tablettes.

— 178413. — 13 septembre 1886, Herin, rue de Paris, 57, à Douai. — Toiles à turbines de sucreries.

— 178438. — 13 septembre 1886, Mariolle Pinguet, à Saint-Quentin. — Presse à triple pression, énergique et rapide, destinée aux essais de jus de betteraves ou autres extractions de liquides.

— 178637. — 20 septembre 1886, van Haesendonck, représenté par Pagès et Joubert, rue Sainte-Apolline, 2, Paris. — Appareil permettant d'effectuer le raffinage et le séchage du sucre en moins de cinq heures après la cristallisation dans les fermes, *Système Haesendonck*.

— 178697. — 23 septembre 1886, Heffter, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé de clarification et de saturation des dissolutions sucrées et spécialement des jus de betteraves pour le tannin.

— 178715. — 27 septembre 1886, Villette, à Saint-Quentin. — Filtre à double filtration destiné à tous les liquides et notamment aux jus et sirops des sucreries.

— 178728. — 25 septembre 1886, Bondonneau et Foret, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareils saccharificateurs défenseurs des végétaux amylacés.

VII. — Boissons.

— 178581. — 17 septembre 1886, Monroy, représenté par Gudmann et C^e^, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Appareil à eau gazeuse avec plusieurs débits.

— 178624. — 20 septembre 1886, Heymann, représenté par Biétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé pour tirer en siphons de la bière ou d'autres boissons analogues et appareils destinés à ce travail.

— 178654. — 21 septembre 1886, Smith, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnement dans la construction des cannelles pour mesurer et enregistrer la quantité de liquide qui les traverse.

— 178662. — 27 septembre 1886, Lepain, élisant domicile chez le sieur Kolb, à Lunéville (Meurthe-et-Moselle). — Nouveau système de pompe à bière actionnée par la pression d'une conduite d'eau.

— 178746. — 29 septembre 1886, Mazet, rue Thomas, 76, Marseille. — Siphon à jet continu.

— 178811. — 30 septembre 1886, Schaeffer, représenté par Matray et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouveau système universel de boîte à bondon de futailles avec robinets et soupapes à fermeture automatique.

— 178814. — 1er octobre 1886, Ralhs, représenté par Matray et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Appareil à tempérer les boissons pendant leur débit.

— 178824. — 5 octobre 1886, Pfeiffer et Schlieselhuber, à Poitiers. — Nouvelle application du bouchage mécanique de bouteilles, sous la dénomination de *bouchon français.*

— 178836. — 2 octobre 1886, société Crozier et Grassin, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Traitement préalable, par la chaleur, des pommes et poires pour la fabrication des cidres et poirés.

VIII. — Vinaigre, alcool, éther, vinaigre.

— 178347. — 4 septembre 1886, Gougelet (dame), représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de bouchage *Sécurité* pour bouchage des vins de Champagne et autres liquides gazeux, bouchon dit : *Système Tronchet.*

— 178351. — 3 septembre 1886, Bouttier, à Saint-Vincent-du-Lorodoner (Sarthe). Nouvelle armature extérieure et intérieure du bouche-bouteilles en fer ou cuivre brasés ou en cuivre coulé.

— 178355. — 6 septembre 1886, Chatelaine, représenté par Sette et Strébel, rue Mazagran, 5, Paris. — Nouvelle machine à capsuler les bouteilles, dite : l'*Express.*

— 178435. — 16 septembre 1886, Andrejewski, hôtel de la gare, Troyes. — Appareil distillatoire.

(*A suivre.*)

UNE EXPOSITION EN SIBÉRIE, A EKATHÉRINEBOURG.

Prochaine inauguration. — Curiosité scientifique et industrielle.

Moscou, 19 juin 1887.

Le grand-duc Michel a traversé hier Moscou, se rendant à Ekathérinebourg, en Sibérie, pour assister à l'ouverture de l'exposition scientifique et industrielle qui aura lieu dimanche prochain dans cette ville.

Cette exposition, la première ouverte en Sibérie, a une importance exceptionnelle, car elle révèlera l'existence des immenses richesses naturelles, surtout métallurgiques, de la Sibérie.

Plusieurs professeurs étrangers et des correspondants de journaux doivent aller à Ekathérinebourg.

Le *Moniteur scientifique* a reçu tous les documents de cette exposition et l'invitation de s'y rendre.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie FÉLIX ALCAN, 108, boulevard Saint-Germain.

Traité d'hygiène publique et privée, basée sur l'étiologie, par A. Bouchardat, professeur d'hygiène à la Faculté de médecine, etc., 3e édition, revue, corrigée et augmentée de notes sur les maladies contagieuses, sur les divers modes de préservation, sur le choléra et sur la rage. — 1 gros volume grand in-8° de 1096 pages, auquel est ajouté un appendice de notes et documents de ccxi pages, plus une table analytique et raisonnée de xl pages; en tout 1347 pages. — Prix : 18 francs.

Cette édition, imprimée après la mort de l'excellent et sympathique professeur d'hygiène, aura le même succès que les deux précédentes éditions faites de son vivant, lesquelles furent enlevées en quelques années.

L'illustre mort, dont l'expérience était grande et qui n'avait jamais tant travaillé que dans ses dernières années, préparait cette 3e édition quand la mort l'a frappé. Ses anciens élèves et ceux de son successeur seront encore les lecteurs de l'ancien professeur d'hygiène. Nos remerciements et nos félicitations à l'éditeur Félix Alcan d'avoir eu confiance dans le succès de ce bon livre.

Librairie L. SAVY, 77, boulevard Saint-Germain.

Cours de chimie, par Armand Gautier, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris. — Cet excellent traité, très apprécié des élèves qui suivent le cours du savant professeur, vient de se compléter par la chimie organique qui restait à paraître. — 2 volumes in-8°. — Prix : 32 francs.

Quand on pense au succès qu'obtenait autrefois le traité d'Orfila et que l'on compare les deux traités, on ne peut s'empêcher d'admirer quels progrès immenses la science a faits en peu de temps et combien les professeurs de notre époque sont supérieurs à ceux d'un autre temps. Le livre de M. Gautier est l'image fidèle de son cours; il est donc permis d'espérer qu'il aura en librairie le succès qu'a obtenu autrefois le traité d'Orfila.

Libraire GEORGES MASSON, 120, boulevard Saint-Germain.

Traité de physique industrielle. *Production et utilisation de la chaleur*, par L. Ser, ingénieur, professeur à l'Ecole centrale des arts et manufactures, membre du conseil de la Société d'encouragement, membre de la commission centrale des machines à vapeur, ancien ingénieur de l'administration générale de l'Assistance publique (*Principes généraux*, *foyers*, *récepteurs de chaleur*, *cheminées*, *ventilateurs*, etc., *thermo-dynamique*). — 1 fort volume grand in-8° avec 362 figures dans le texte. — Prix : 22 fr. 50.

Ce traité a pour objet l'étude des applications de la physique à la production et à l'utilisation de la chaleur dans l'industrie et dans l'économie domestique. Il comprend l'exposé des principes et des faits généraux relatifs à la production et à la transmission de la chaleur, l'étude des appareils destinés à produire et à recevoir la chaleur et celle des appareils employés pour mettre le gaz en mouvement, tels que cheminées, ventilateurs, injecteurs de vapeur et d'air comprimé. Enfin, un chapitre est consacré à la thermo-dynamique. Ce livre, écrit par un de nos plus savants ingénieurs, rendra les plus grands services aux élèves et aux praticiens.

L'Electricité et ses applications, par M. Schoentjes, docteur ès sciences physiques et mathématiques, directeur de l'école industrielle de Gand, 2e édition considérablement augmentée. — 1 fort volume in-8° orné de 339 figures et de 2 planches hors texte. — Prix : 15 francs.

En écrivant ce livre, l'auteur s'est proposé de répandre dans le public des connaissances exactes sur l'électricité et ses applications les plus intéressantes. La première partie est consacrée à l'étude des lois fondamentales, des grandeurs et des unités électriques. La seconde partie, aux applications principales : l'électrométrie, les machines électriques, l'électricité comme force motrice, les accumulateurs, la lumière électrique, la galvanoplastie, les sonneries électriques, la télégraphie et la téléphonie.

La plupart des applications numériques sont originales; il en est de même du plus grand nombre des figures schématiques, de plusieurs expériences et de certaines parties du chapitre de la télégraphie.

Le succès de la première édition, épuisée en moins d'une année, a engagé l'auteur à publier celle-ci, qu'il a mise au courant des récents progrès de la science.

Les Engrais, par le docteur Emile Wolff, traduit d'après la 10e édition allemande par Ad. Damseaux, professeur à l'Institut agricole de l'État belge, à Gembloux; nouvelle édition considérablement augmentée. — 1 volume in-18. — Prix : 3 fr. 50.

Cette édition a reçu des développements en rapport avec les nombreux travaux et les progrès si marquants accomplis dans la dernière période décennale. Il n'est pas besoin, pour comprendre ce livre, de connaître la chimie ou de posséder d'autres connaissances du domaine des sciences naturelles. On s'est efforcé de donner à ce travail le caractère d'un aide facilement compréhensible, réellement pratique, pouvant diriger le plus grand nombre des cultivateurs dans l'emploi rationnel des engrais.

Couleurs organiques artificielles. Leur description d'après les données du professeur Nœtting, directeur et professeur de l'école de chimie de Mulhouse, leçons rédigées par M. Binder et publiées en allemand par M. le docteur Paul Julius, à Berlin. — 1 volume grand in-18. — Prix : 7 fr. 50.

Nos lecteurs se rappellent sans doute les six conférences que nous avons publiées l'année dernière sur les couleurs d'aniline (*Moniteur scientifique*, livr. 529, 530, 531, 532, 533, 534 et 535, 1886). Ces leçons, il est bon que nos lecteurs le sachent, furent vivement appréciées en Allemagne et viennent d'être traduites du français en allemand, où elles obtiennent un grand succès.

M. Julius a ajouté à ces leçons, dans son charmant volume, le mémoire très important de M. le docteur O. Witt « sur l'essai d'une analyse qualitative des matières colorantes qui se rencontrent dans le commerce », que nous avions également publié dans le *Moniteur scientifique,* mai 1886. En résumé, ce petit volume sera lu avec fruit par les chimistes, et nous sommes heureux de le voir publié.

Guide pratique pour l'analyse chimique et microscopique de l'urine, des sédiments et des calculs urinaires, par le docteur L. Gautier, à qui nous devons la traduction de tant de bons livres.

Ce traité, très bien fait, a été édité par M. Savy. — 1 volume in-18 de 250 pages, avec 90 gravures dans le texte. — Prix : 3 fr. 50. — 77, boulevard Saint-Germain.

Librairie GEORGES CARRÉ, Éditeur, 112, boulevard Saint-Germain.

Les théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique, par Lothar Meyer, ouvrage traduit de l'allemand, sur la cinquième édition, par M. Albert Bloch. Le premier volume vient de paraître. — 1 volume grand in-8° de 444 pages, avec une planche hors texte.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

Nouveau dictionnaire de chimie, illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des médecins, des pharmaciens, des laboratoires municipaux, de l'Ecole centrale, de l'Ecole des mines, des écoles de chimie, etc., par Emile BOUANT, agrégé des sciences physiques, avec la collaboration de professeurs, d'ingénieurs, etc.

Ce nouveau dictionnaire de chimie sera complet en un seul volume d'environ 1100 pages avec environ 400 figures. Il paraîtra en cinq fascicules de 240 pages chacun. — Le dernier sera mis en vente à la fin de l'année 1888. — Prix de chaque fascicule : 5 francs. — Le premier fascicule vient de paraître. Il se compose de 15 feuilles grand in-8° à deux colonnes, soit 240 pages, et contient les articles Abieline—Chaleur. On peut prédire un grand succès à cet ouvrage, qui remplit un vide qu'on désirait voir remplir.

Le lait. Etudes chimiques et microbiologiques, par E. DUCLAUX, professeur à la Faculté des sciences et à l'Institut agronomique. — 1 volume in-18 de 316 pages, avec figures intercalées dans le texte. — Prix : 3 fr. 50.

Production du salpêtre indigène en sucrerie, sucraterie, raffinerie et distillerie de mélasse de betteraves, par Hippolyte LEPLAY. — Brochure in-8° de 24 pages. — Chez l'auteur, rue Lafayette, 104.

Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, construits par J. SALLERON. — 1 vol. in-8° de 182 pages avec 65 gravures sur bois et 2 planches hors texte, 24, rue Pavée, au Marais, Paris, chez l'auteur.

ERRATA DU NUMÉRO DE JUIN.

Page 696, 7e ligne, en remontant :

Au lieu de $\alpha \sin \varpi \frac{t}{T}$, lire $\alpha \sin 2 \varpi \frac{t}{T}$.

Page 698, 23e ligne en descendant, formule (2 *ter*) :

Au lieu de $(i_{\lambda'} + i_{\lambda'_1})$, lire $(i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1})$.

Page 699, formule (3) :

Au lieu de $i_\lambda \cos^2 \delta$, lire $i_\lambda \sin^2 \delta$.

Page 702 :

Au lieu de α, lire α_1.

ERRATUM DU NUMÉRO DE JUILLET.

Dans ce numéro, il y a une erreur de chiffres dans la pagination, dont le lecteur n'a pas à se préoccuper, rien ne manquant après la page 772, quoique la suite porte 777.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — IIe PARTIE

Livraison 548 — AOUT — Année 1887

ANALYSE DES ENGRAIS COMMERCIAUX (1)

D'aprés les procès-verbaux de la troisième assemblée annuelle de l'Association des chimistes agriculteurs officiels de Washington. D. C., 26 et 27 août 1886.

Publiés par CLIFFORD RICHARDSON, secrétaire.

(*Chemical News*, 29 octobre 1886.)

Le mercredi 26 août, l'Association s'est réunie dans les salons de la division chimique du département de l'agriculture, à 10 heures, sous la présidence du docteur H.-W. Wiley, qui a occupé le fauteuil.

Conformément au règlement de l'assemblée, le président lit la lettre suivante de l'honorable commissaire de l'agriculture au comité exécutif :

« *Département de l'agriculture des États-Unis.*

« Washington, D. C., 7 août 1886.

« Messieurs, les résultats de vos délibérations de l'année dernière, publiés dans le Bulletin nº 7, ont démontré le grand avantage de ces délibérations, non-seulement pour les chimistes engagés dans les études agriculturales en notre pays, mais encore pour les fermiers en général.

« L'existence d'une association telle que la vôtre est une nécessité, et je désire par toutes les voies possibles étendre son influence. Permettez-moi, en conséquence, de vous adresser de nouveau une invitation de vous réunir au département de l'agriculture pour vous offrir toutes les facilités en mon pouvoir et rendre votre prochaine réunion agréable et fructueuse.

« Il y a encore beaucoup de problèmes liés à l'analyse chimique agriculturale qui demandent votre attention sérieuse. Permettez-moi, d'ailleurs, de suggérer qu'il serait à la fois sage et profitable pour vous d'étendre le champ de vos recherches à d'autres sujets que ceux qui se rattachent immédiatement à l'analyse des engrais. Il me semble qu'il n'existe pas de sujet, dans le domaine de l'analyse chimique agriculturale, qui ne

---

(1) Voir les travaux de la deuxième assemblée, *Moniteur scientifique*, 1886, numéros de juin et juillet, livr. 534 et 535.

rentre pleinement dans les limites de vos discussions. Je désire vivement voir tous les chimistes agriculturaux de notre pays participer à votre œuvre et contribuer à son efficacité.

« J'espère être en état, comme l'année dernière, d'aider à porter les résultats de vos délibérations en pleine lumière à la connaissance du public, et je vous promets toute assistance en mon pouvoir à cette fin.

« En vous adressant de nouveau les salutations du département,

« Je suis respectueusement

« NORMAN J. COLMAN,

« *Commissaire d'agriculture.* »

Le docteur Wiley s'est ensuite adressé en ces termes à l'assemblée :

Messieurs, pour la seconde fois depuis son organisation actuelle, notre Association s'est réunie à Washington. Il paraît convenable, en faisant la revue de l'œuvre de notre Société pendant l'année passée, de vous féliciter de ses résultats. Les procès-verbaux de notre réunion dernière, publiés grâce à la courtoisie du commissaire d'agriculture, sous forme d'un bulletin de la division de chimie, ont été largement répandus et ont attiré une grande attention. Il est agréable pour nous de savoir que ce bulletin a été reproduit en entier dans les *Chemical News* et a reçu la mention favorable de beaucoup d'autres journaux scientifiques. Mais il serait fâcheux de croire que l'œuvre si bien commencée est déjà parfaite. Un premier pas en avant a été certainement fait, mais la route à parcourir est encore longue. S'il n'en était ainsi, la nécessité de cette réunion et d'autres à venir n'existerait pas. Mais le succès qui a dès à présent couronné nos efforts a été suffisant pour justifier de plus amples développements et nous donner l'espoir de plus grands accomplissements.

Il est évident pour tout le monde, assurément, que dans nos réunions annuelles, comprises dans une période de quelques jours seulement, on ne peut guère faire plus que d'apporter les résultats, chacun de son côté, et de comparer les expériences. L'œuvre patiente et laborieuse, qui peut seule donner une base solide aux travaux de cette Association, doit être faite dans nos laboratoires et répétée jusqu'à ce qu'elle ait fourni des preuves suffisantes de son exactitude. Heureusement, les méthodes adoptées par nos comités assurent l'accomplissement de cette œuvre de la manière la plus complète, et je doute qu'aucun autre système pour déterminer la valeur de méthodes analytiques quelconques soit pratiqué en quelque autre partie du monde.

En considérant les moyens mis en usage dans d'autres pays pour assurer l'uniformité dans l'application des méthodes analytiques, nous pouvons trouver beaucoup d'indications valables pour nous encourager dans l'œuvre que nous avons entreprise. En France, nous voyons une association de chimistes dévoués aux intérêts de la production du sucre et de l'alcool. Cette association a adopté des procédés d'analyse pour l'examen des engrais dont elle recommande l'usage. Déjà, deux bulletins ont été publiés par cette association, et le second est une petite brochure très soignée de 43 pages consacrée à la discussion des meilleures méthodes pour estimer l acide phosphorique dans les engrais.

L'examen du sujet est donné avec plus de détails que dans les rapports des divers comités de cette association qui se sont occupés de ce sujet; mais je doute que les résultats pratiques obtenus soient tant soit peu plus grands que ceux obtenus par les études de nos propres membres qui ont pris le sujet en considération spéciale. Comme beaucoup d'entre nous n'ont pas eu connaissance des résultats obtenus par le comité français, je résumerai ici brièvement ces résultats :

Le comité chargé du travail était composé des éminents chimistes agriculturaux qui suivent : MM. Dehérain, Joulie, Aubin et Dupont. L'attention s'est portée d'abord sur l'importance de la prise d'échantillon, importance qui a été pleinement reconnue par cette association, qui n'a pas été peut-être assez recommandée. Les chimistes français reconnaissent deux genres d'échantillons : le commercial et l'analytique.

L'échantillon commercial doit être pris des diverses parties d'une quantité de l'engrais aussi grande qu'on peut l'atteindre et par une personne non intéressée, soit à l'achat, soit à la vente, de l'engrais. Puis, on doit se soumettre à la marche suivante :

S'il s'agit d'une poudre fine, comme sont les phosphates dans certains engrais, il suffit de la passer deux ou trois fois au travers d'un tamis à très petites mailles, 1 millimètre par exemple, en ayant soin de moudre la matière, chaque fois, dans le but de pulvériser les fragments que le tamis peut retenir. Répandre le tout en couche mince sur une large feuille de papier et prendre çà et là, avec une spatule, de petites portions, de manière à former la quantité de 20 grammes, de laquelle on tire ensuite l'échantillon à analyser.

Si l'échantillon est en morceaux plus ou moins gros, comme ceux des phosphates en roches, ou grossièrement pulvérisés, comme ceux des guanos qui contiennent des particules agglomérées, il est nécessaire d'abord de le réduire en poudre en le passant dans un mortier ou au travers d'un petit moulin à drogueries. Faire passer ensuite au travers d'un tamis nº 60 et broyer le reste pour le remettre au tamis jusqu'à ce qu'il le traverse entièrement. Ce point est très important, parce que les parcelles qui résistent au pilon offrent fréquemment une composition différente de ceux qui ont été broyés d'abord.

Lorsque les produits destinés à l'analyse contiennent des matières organiques telles que corne, viande, sang desséché, etc., la pulvérisation est souvent longue et difficile et produit un certain degré de chaleur qui dégage de l'humidité en quantité telle que le produit pulvérisé est finalement plus sec et conséquemment plus riche que l'échantillon primitif. Il est important de noter cette dessiccation, et, comme la pulvérisation d'une masse ne peut être faite sans perte, la détermination du poids total de l'échantillon avant et après le broiement ne peut donner des résultats exacts. Il est, par conséquent, indispensable en pareil cas de déterminer l'humidité, avant et après la pulvérisation, et de rétablir par le calcul les résultats analytiques obtenus avec l'échantillon pulvérisé en ceux qu'aurait donnés l'échantillon primitif dans son état d'humidité.

Pour éviter cette nécessité, de même que les difficultés qui en résultent, eu égard aux variations d'humidité pendant les transports, plusieurs chimistes ont pensé que la meilleure manière de procéder serait de faire sécher toujours le produit commercial avant de le soumettre à l'analyse, et de donner dans leurs comptes rendus la valeur à l'état sec accompagnée des déterminations d'humidité, laissant ainsi aux intéressés la peine de calculer les proportions de l'état normal, c'est-à-dire l'état réel dans lequel la marchandise est vendue.

En dehors du fait que cette méthode donne naissance à de nombreuses chances d'erreurs, beaucoup de matières subissent d'importants changements de composition par le simple fait de la dessiccation. Elle a occasionné, par suite, les pires fraudes.

Les marchands au détail mettent ces produits en vente avec une garantie de leur état de sécheresse, et un grand nombre de fermiers n'aperçoivent pas la fraude, cachée comme elle l'est sous une désignation très innocente.

Dans cette voie, un guano contenant 25 pour 100 d'eau a été mis en vente comme contenant 12 pour 100 d'acide phosphorique, lorsqu'en réalité il n'en avait pas plus de 8.

Ayant ainsi réalisé un échantillon aussi beau que possible, il est recommandé, surtout quand la méthode à l'uranium doit être mise en usage pour la détermination, de le brûler pour détruire la matière organique. Au sujet de la méthode à suivre dans ce but, les chimistes français gardent le silence, et il semble, d'après cela comme d'après beaucoup d'autres parties du rapport, qu'ils n'ont pas étudié les publications de notre société avec out le soin qu'ils auraient dû y mettre.

La dissolution du phosphate est un sujet auquel ils ont, d'ailleurs, donné beaucoup d'attention, et, sur ce point, ils ont présenté beaucoup de réflexions importantes.

Dissolution de la matière.

Tous les phosphates, excepté certains phosphates d'aluminium (l'amblygonite, par exemple), se dissolvent aisément dans les acides nitrique et hydrochlorique plus ou

moins dilués, spécialement au point d'ébullition. Mais le meilleur dissolvant des phosphates de chaux est, sans aucun doute, l'acide hydrochlorique, qui dissout en même temps les phosphates de fer et d'aluminium, existants souvent dans le phosphate de chaux.

Acide nitrique.

Dans beaucoup de laboratoires, on préfère l'acide nitrique, pour éviter autant que possible la dissolution du sesquioxyde de fer qui trouble souvent la détermination de l'acide phosphorique dans certaines analyses.

Comme ce n'est pas le cas dans la méthode citro-uranique, il est préférable d'employer l'acide hydrochlorique, parce qu'il dissout complètement le fer, et permet ainsi à chacun de juger le complet achèvement de l'analyse d'après la blancheur parfaite du résidu.

Phosphates pyritiques.

Certains phosphates, comme ceux des Ardennes et de la Meuse, contiennent des pyrites de fer que l'acide hydrochlorique ne dissout pas, et laissent, par conséquent, un résidu plus ou moins décoloré. Il est nécessaire, en pareil cas, d'ajouter de l'acide nitrique dans la capsule où l'analyse est faite et de prolonger l'ébullition jusqu'à la disparition des pyrites; autrement, elles restreindraient une petite quantité d'acide phosphorique à l'état de phosphate ferrique.

Acide sulfurique.

En Allemagne, beaucoup de chimistes font l'analyse des phosphates avec de l'acide sulfurique étendu. Cette méthode, qui donne certainement de bons résultats pour certains produits, est sujette à beaucoup d'objections de nature à empêcher son emploi général. Le sulfate de calcium qui est produit exige de nombreux lavages, ce qui occasionne beaucoup de chances d'erreur.

Dans le cas du phosphate d'aluminium contenant peu ou point de chaux, l'acide sulfurique peut être préférable aux acides hydrochlorique et nitrique, parce qu'il attaque l'amblygonite qui résiste au premier des deux acides.

Mais on rencontre rarement ce cas, et on peut toujours faire usage de la méthode générale de fusion préalable de la matière avec le mélange classique de carbonate pur de sodium et d'azotate de potasse (ne contenant pas, par conséquent, de phosphate).

Dans la grande majorité des cas, la solution par l'acide chlorhydrique se fait très aisément, par ébullition, dans une capsule, et sans nuire à la séparation de la silice.

Cette opération est nécessaire seulement après l'emploi des carbonates alcalins ou pour les substances qui contiennent de la silice décomposée donnant de la silice gélatineuse pendant l'action de l'acide hydrochlorique.

Il y a deux manières d'obtenir les dissolutions de l'échantillon qui pèse de 1 à 5, ou même 10 grammes, ce qui dépend des caractères apparents de la matière à analyser.

Dissolution par filtration et lavage.

On peut suivre la méthode ordinaire consistant à faire la dissolution, filtrer, laver le résidu sur le filtre et mélangeant les liquides, mettant le tout à un volume défini et prenant ensuite une partie aliquote pour la précipitation.

Cette méthode est longue et occasionne de nombreuses erreurs lorsque le résidu insoluble est un peu volumineux et contient une petite quantité de silice qui emplit les pores du papier et rend la filtration difficile.

Essai pour l'acide arsénique.

Lorsque l'échantillon examiné est pyritique, il renferme souvent de l'arsenic.

Si on le traite par l'acide nitrique, il peut produire de l'acide arsénique. Celui-ci se

comporte, dans tous les cas, comme l'acide phosphorique, et, lorsqu'il se rencontre dans l'échantillon, il est précipité et mesuré comme acide phosphorique. Il suffit, pour éviter cette cause d'erreur, de faire passer d'abord au travers de la solution un courant d'acide sulfureux, de la porter ensuite au point d'ébullition pour expulser l'excès d'acide, et finalement de faire passer un courant de sulfide d'hydrogène qui précipite l'arsenic. Immédiatement après la filtration, la série des opérations décrites peut être répétée.

Dissolution volumétrique.

Nous conseillons la substitution de la dissolution volumétrique à la dissolution par filtration et lavage. Elle consiste à agir sur l'échantillon au moyen de l'acide dans un flacon gradué et à compléter le volume avec de l'eau distillée. Après refroïdissement, filtrer sans lavage et prendre, au moyen d'une pipette, une partie aliquote du volume total pour faire la précipitation. De la sorte, on évite les retards et les chances d'erreur du lavage sur le filtre. A la vérité, cette méthode conduit à une certaine erreur due au volume de la matière insoluble déposée; mais comme la quantité de cette matière insoluble est généralement très petite, et comme on peut toujours diminuer l'erreur en agrandissant le volume de la dissolution, cette cause d'erreur est beaucoup moins à craindre que celles qui peuvent se produire dans l'autre méthode à l'insu de l'opérateur.

Pour cette dernière recommandation, nous avons la méthode presque exacte conseillée par nos premiers comités; on a insisté sur plusieurs objections contre la méthode en raison de l'erreur due à la matière insoluble; mais cette erreur, dans la nature véritable du cas, est assez petite pour être négligeable lorsqu'on la compare aux erreurs et à la complexité de manipulations auxquelles toute autre méthode de dissolution est exposée.

Les chimistes français, tout en admettant la parfaite précision de la méthode du phospho-molybdate pour estimer l'acide phosphorique, recommandent exclusivement la méthode volumétrique proposée d'abord par Joulie. La précipitation préliminaire du phosphate ammoniaco-magnésien est conduite de la manière suivante :

On prend une quantité de solution représentant à peu près 0 gr. 25 de l'échantillon, ou au plus 1 gramme, si l'échantillon est pauvre en acide phosphorique. La quantité totale de P^2O^5 dans l'échantillon analysé doit être à peu près 0 gr. 050. On ajoute alors 10 centimètres cubes de solution citro-magnésienne et un grand excès d'ammoniaque. Si l'on a employé la quantité convenable de solution citro-magnésienne, le liquide restera maintenant parfaitement clair.

La solution citro-magnésienne doit être préparée d'après la formule suivante :

Acide citrique	400 grammes.
Carbonate de magnésie (C. P.)	40 —
Magnésie calcinée	20 —
Eau distillée	500 —

Après dissolution, on ajoute assez d'ammoniaque (environ 600 centimètres cubes) pour rendre la solution fortement alcaline, puis on porte le volume à 1500 centimètres cubes. Si elle est trouble, on doit la filtrer tout entière.

Après la précipitation du phosphate magnésien, on doit le laisser reposer pendant quelque temps (deux heures) sous couvercle pour éviter l'évaporation de l'ammoniaque. On fait la filtration aussi soigneusement que possible, on lave le précipité avec de l'eau contenant de l'ammoniaque au dixième et sans verser le précipité sur le filtre, si ce n'est presque à la fin. On continue le lavage (quand tout le précipité est sur le filtre) jusqu'à ce que le phosphate de soude ne produise plus aucun précipité dans le liquide filtré. La quantité d'eau de lavage doit être aussi petite que possible. Le phosphate est ensuite dissous dans de l'acide nitrique pur et au dixième. La capsule dans laquelle on a fait la précipitation peut être rincée avec cet acide. Le papier du filtre peut être finalement introduit dans le flacon où l'on reçoit la solution. Tout étant rassemblé dans un flacon

de 150 centimètres cubes, marqué aussi à 75 centimètres cubes, on ajoute de l'ammoniaque au dixième jusqu'à formation d'un léger précipité permanent. Ensuite, on ajoute deux gouttes d'acide nitrique au dixième et on met le flacon dans un bain de sable où le liquide est porté au point d'ébullition. 5 centimètres cubes de solution acide d'acétate de soude sont ajoutés ensuite pour neutraliser l'acide libre. La solution acide d'acétate de soude est faite comme il suit :

Acétate de soude cristallisé	100 grammes.
Acide acétique glacial	50 —
Eau distillée, quantité suffisante pour faire	1000 centimètres cubes.

La solution d'uranium est préparée d'après la formule suivante :

Nitrate d'uranium pur	40 grammes.
Eau distillée	800 centimètres cubes.

On fait dissoudre et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à la production d'une légère nébulosité, et ensuite de l'acide acétique pour éclaircir le liquide. Enfin le volume est complété à 1000 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

Pour obtenir du nitrate d'uranium parfaitement pur, on traite le sel commercial de la manière suivante :

Le nitrate d'uranium contient souvent du phosphate d'uranium et du nitrate ferrique. Il est nécessaire de le débarrasser de ces produits étrangers.

Le sel commercial est mis en dissolution et précipité par le carbonate de soude, qui redissout l'oxyde d'uranium et précipite le phosphate et l'oxyde de fer.

On sature la liqueur filtrée avec l'acide nitrique et on précipite de nouveau l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque. On le lave par décantation avec de l'eau distillée, on le redissout dans l'acide nitrique ausi exactement que possible, on fait évaporer et cristalliser.

Les cristaux sont repris par l'éther, qui laisse souvent un petit résidu insoluble. On filtre et on fait évaporer l'éther. Le sel restant est parfaitement pur.

La solution d'uranium préparée comme il est dit plus haut est beaucoup plus sensible que celle préparée avec l'acétate d'uranium, à la recommandation de Neubauer, et cette dernière solution ne devrait jamais être employée.

La solution de phosphate pour déterminer la force de la solution d'uranium est préparée avec le phosphate acide d'ammonium pur, sel qu'on se procure aisément. Ce phosphate acide contient 61.74 pour 100 de P^2O^5. On fait dissoudre 8 gr. 1 de phosphate acide pur dans de l'eau jusqu'à 1000 centimètres cubes.— 1 centimètre cube correspond à 0.005 Ph^2O^5.

On fait le titrage de la solution d'uranium comme il suit :

Titrage de la solution d'uranium.

On verse dans un flacon (marqué à 75 centimètres cubes) 10 centimètres cubes de la solution phosphorique acide, mesurés au moyen d'une pipette bien graduée; on ajoute 5 centimètres cubes de l'acétate acide de soude et de l'eau distillée pour faire à peu près 30 centimètres cubes, puis on fait chauffer à l'ébullition; alors on titre en versant la solution d'uranium dans le flacon au moyen d'une burette graduée, secouant après chaque addition et essayant le liquide, au dixième, avec quelques gouttes de ferrocyanide de potassium placées sur une assiette graissée. Comme la quantité de la solution d'uranium doit être environ 10 centimètres cubes, on ajoute d'abord 9 centimètres cubes sans autre essai. On continue par 2 ou 3 gouttes chaque fois jusqu'à ce que le réactif indique la fin de l'opération.

Lorsqu'on observe, dans la dernière épreuve, un changement de couleur sensible, on remplit le flacon, jusqu'à la marque, avec de l'eau distillée bouillante et on fait un nouvel essai. Si l'on n'a pas dépassé le point de saturation dans la première partie de l'épreuve, il est nécessaire, en général, d'ajouter une goutte ou deux de la solution d'uranium pour

obtenir la couleur rouge caractéristique, — quantité rendue nécessaire par l'augmentation de quantité de la liqueur.

Cette manière de procéder permet d'obtenir une grande précision la seconde fois, tandis qu'à la première on aperçoit le point de saturation un peu avant son obtention réelle.

Il est évident que les résultats obtenus ne sont pas absolument exacts, car il a été nécessaire d'ajouter non seulement assez de la solution d'uranium pour précipiter exactement l'acide phosphorique, mais aussi assez pour produire la coloration avec le cyanure.

Cette quantité, toutefois, peut être exactement déterminée, puisque la même quantité de solution, savoir 75 centimètres cubes, est employée pour chaque détermination, en faisant quelques déterminations à blanc, c'est-à-dire sans la présence d'aucun phosphate. La quantité de solution d'uranium nécessaire pour donner la coloration avec le ferrocyanide étant déterminée, on en tient compte ensuite dans tous les titrages. La méthode exacte pour faire cette détermination est la suivante :

On fait la manipulation comme dans le cas précédent. Dans un flacon à fond plat en verre de Bohême d'à peu près 150 centimètres cubes de capacité et marqué à 75 centimètres cubes, versez, au moyen d'une pipette, 5 centimètres cubes d'acétate de soude en solution; ajoutez de l'eau distillée chaude presque à la marque et placez le flacon dans un bain de sable chauffé au gaz ou autrement et faites chauffer au point d'ébullition. Tirez-le du feu, complétez le volume 75 centimètres cubes avec un peu d'eau distillée chaude et versez dans le vase une ou deux gouttes de la solution d'uranium au moyen d'une burette graduée emplie au zéro préalablement. Après chaque goutte de la solution d'uranium, secouer et essayer le liquide sur une goutte de ferrocyanure de potassium, comme il a été dit plus haut. Pour un œil expérimenté, généralement de quatre à six gouttes sont nécessaires afin d'obtenir la coloration caractéristique, c'est-à-dire 0.02 à 0.03 centimètres cubes. Les commençants emploient souvent 0.5 à 0.06 centimètres cubes, ou même davantage.

Le seul point important est de s'arrêter aussitôt qu'on distingue d'une manière certaine une teinte rouge, car ensuite l'intensité de la couleur n'augmente pas proportionnellement à la quantité de liqueur employée.

Dans les opérations qui précèdent, on doit éviter trois causes d'erreur :

La première est l'erreur qui peut résulter de la coloration donnée à la goutte de ferrocyanide de potassium par la petite quantité de solution enlevée par l'agitateur lorsque l'œil n'est pas suffisamment expérimenté.

Il est très aisé de déterminer quand on est parvenu à la fin de l'opération. Afin d'en venir là, notez la quantité de solution d'uranium déjà employée et ajoutez-lui quatre gouttes; secouez et faites un nouvel essai sur une goutte de ferrocyanure de potassium auprès de la précédente. Si la teinte rouge n'apparaît pas clairement, en écartant l'agitateur, il est bon de conclure qu'il y a eu méprise et de continuer l'essai. Si, au contraire, la couleur apparaît nettement, le nombre obtenu peut être adopté comme exact. Il est toujours bien de terminer l'essai par cette preuve des quatre gouttes supplémentaires qui exagèrent la couleur et confirment le nombre trouvé.

La seconde cause d'erreur, et celle qui, de plus, est la plus fréquente, consiste à dépasser la fin de la réaction en opérant trop rapidement. Au lieu de donner une couleur à peine perceptible, l'essai sur le ferrocyanure donne une coloration très prononcée.

Dans ce cas, l'analyse peut encore être sauvée.

On doit avoir, en pareil cas, une liqueur décime, préparée avec 100 centimètres cubes de la solution normale d'acide phosphorique étendus à un litre avec de l'eau distillée. Ajoutez à l'essai 10 centimètres cubes de cette liqueur décime et continuez le titrage. Puis tenez compte, dans le calcul, de la proportion d'acide phosphorique ajouté.

Finalement, la troisième cause d'erreur vient de la mousse, produite souvent à la surface du liquide par l'agitation. Elle peut retenir une partie de la solution d'uranium versée à sa surface et empêcher son mélange avec le reste du liquide.

Si la baguette en verre touche cette écume chargée d'uranium, la couleur caractéristique se présente avant la saturation réelle. Il est, par conséquent, nécessaire d'éviter autant que possible la formation de l'écume, et, par-dessus tout, avoir soin de prendre la goutte de l'échantillon, après l'agitation, seulement au milieu du liquide où l'écume n'existe pas.

Titrage du phosphate dans l'échantillon d'engrais.

Dans ce cas, la quantité de phosphate étant inconnue, il est nécessaire de procéder lentement de manière à ne pas dépasser le point de saturation. Et comme, en ce premier essai, une première erreur peut être introduite par les gouttes prises pour l'épreuve, le résultat ne peut être regardé comme définitif. Pour la seconde détermination, toutefois, on peut ajouter d'un seul coup presque l'entière quantité du réactif et éviter cette source d'erreur. Tous les échantillons doivent être traités en double. Le comité termine cette partie de son rapport par les observations suivantes :

Cette méthode d'analyse, bien plus longue à décrire qu'à exécuter, donne des résultats parfaitement exacts et toujours concordants lorsqu'elle est bien conduite, pourvu que les liqueurs titrées sur lesquelles repose l'exactitude soient exactement préparées et fréquemment vérifiées, comme nous l'avons indiqué.

La solution normale d'uranium devrait être vérifiée et remise au titre tous les trois ou quatre jours. Celle d'acide phosphorique devrait être essayée chaque fois que la température du laboratoire subit un changement important. Une solution préparée, par exemple, en hiver, lorsque la température du laboratoire est de 15° à 18°, ne sera plus exacte en été quand la température est 28° à 30°, à moins d'avoir le soin de refroidir avant de prendre les quantités nécessaires.

Le rapport se termine par une description très abrégée des méthodes à employer pour estimer l'acide phosphorique soluble et le rétrogradé. Ces méthodes, spécialement pour l'acide rétrogradé, sont entièrement différentes de celles recommandées par notre comité. Comme on le verra, la solution de citrate d'ammonium est rendue fortement alcaline et la précipitation de l'acide phosphorique est accomplie avec un mélange de magnésie en présence du citrate. Dans mon opinion, la méthode qui est donnée ci-dessous est de beaucoup inférieure à la marche qui a été adoptée par notre comité.

Préparation de l'échantillon pour l'analyse.

L'échantillon envoyé à un expert chimiste est préparé comme nous l'avons déjà exposé dans les pages précédentes, c'est-à-dire qu'il est versé dans un tamis dont les mailles ont 1 millimètre de côté et étalé sur une feuille de papier blanc. Les parties qui ne passent pas sont broyées à la main ou dans un mortier et ajoutées aux premières. Le produit bien mêlé est introduit dans un flacon. Dans cet état, la masse présente toute l'homogénéité nécessaire pour l'analyse. Quelques engrais sont gluants et, dans cet état, ne peuvent être tamisés. Il est nécessaire, en tel cas, de les mêler avec leur propre poids de sulfate de chaux précipité et séché à 160° ou de sable de Fontainebleau, lavé à l'acide hydrochlorique et séché, qui les divise parfaitement et leur permet de passer au travers des mailles du tamis.

Extraction des produits solubles dans l'eau distillée.

Les produits étant préparés comme il a été dit, on pèse de 1 à 5 grammes et on les met dans le fond d'un mortier en verre. On ajoute 20 centimètres cubes d'eau distillée, on mêle doucement et, au bout d'une minute, on décante la partie surnageante et on la verse dans un petit entonnoir muni d'un filtre et placé dans un flacon gradué à 150 centimètres cubes. Cette opération est renouvelée trois fois et terminée par un mélange intime de la matière avec l'eau distillée. Lorsque le volume du liquide filtré est à peu près 100 centimètres cubes, le résidu est versé dans le filtre et le lavage continué pour

porter le volume à 150 centimètres cubes. On secoue pour rendre la solution homogène et on transvase dans une capsule de la capacité de 300 grammes.

Solution de phosphates rétrogradés par le citrate d'ammoniaque.

On enlève le filtre de l'entonnoir et on l'introduit dans un flacon gradué, de 150 centimètres cubes de capacité, avec 60 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque alcalin préparé de la manière suivante :

Acide citrique pur	400 grammes.
Ammoniaque (22°)	500 centimètres cubes.

On verse l'ammoniaque sur l'acide citrique en cristaux dans une large capsule. La masse est chauffée; la dissolution se produit rapidement. Lorsqu'elle est complète et froide, on la verse dans une carafe graduée d'un litre de capacité et on emplit juste au trait avec de l'ammoniaque à 22. On la conserve pour l'usage dans un flacon bien bouché. Cette solution doit être fortement alcaline.

Le flacon dans lequel le filtre et le citrate d'ammoniaque sont introduits est bouché et vivement agité pour débarrasser le filtre et mettre en suspension les phosphates rétrogradés. On ajoute environ 60 centimètres cubes d'eau distillée, on secoue et on laisse de côté pendant au moins deux heures, ou au plus vingt-quatre heures. On complète le volume à 150 centimètres cubes avec de l'eau distillée, et, après le mélange, on filtre.

Précipitation.

On a maintenant deux solutions préparées; on peut les précipiter ensemble ou séparément, suivant ce que l'on désire.

Le procédé le plus habituel est de mêler des quantités de 25, 50 ou 100 centimètres cubes, représentant 0.25, 0.50 ou 1 gramme de matière, suivant sa richesse présumée, dans une capsule avec 10 à 20 centimètres cubes de solution de magnésie faite comme suit :

Carbonate de magnésie	50 grammes.
Chloride d'ammonium	100 —
Eau	100 —
Acide hydrochlorique	120 centimètres cubes.

On fait dissoudre et on ajoute :

Ammoniaque à 22°	100 centimètres cubes.
Eau distillée, quantité suffisante pour faire	1000 —

On ajoute un excès d'ammoniaque et on laisse pendant douze heures sous une cloche en verre. L'acide phosphorique contenu dans le liquide se sépare à l'état de phosphate ammonio-magnésique. On le réunit sur un petit filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale, on le redissout et on le titre avec la solution d'uranium, comme il a été dit plus haut.

Au sujet de cette méthode, employée universellement en France et en Belgique, Mohr (1) fait les observations suivantes : la précipitation directe, par la magnésie, de l'acide phosphorique dissous dans le citrate d'ammoniaque est employée, comme méthode normale, en Belgique et en France. Comme résultat de ce procédé, ce n'est pas chose rare de trouver les analyses françaises inférieures de 1 à 3 pour 100 à celles d'Allemagne. Il condamne spécialement l'habitude d'estimer les formes soluble et rétrogradé de l'acide dans une même opération. En enlevant d'abord le soluble et se servant ensuite d'une quantité beaucoup moindre de citrate, on obtient de très bons résultats. Les analyses doivent être faites comme il suit :

(1) *Chem. Leit.*, 1886, n° 44, p. 675.

Deux grammes de superphosphate sont broyés dans un mortier avec de l'eau chaude et traités par une quantité convenable d'acétate de soude. Les phosphates de fer et d'alumine ainsi produits restent avec le résidu de la filtration. Le P^2O^5 soluble est entraîné et le liquide filtré mis à 200 centimètres cubes. L'estimation est alors faite dans une partie aliquote, 50 centimètres cubes à la manière ordinaire. Le résidu est mis en digestion avec une solution alcaline de citrate d'ammoniaque pendant une heure, à 40° ou 50° centigrades, filtré, et le P^2O^5 précipité directement par le mélange de magnésie.

Dans d'autres parties de l'Europe, nous trouvons encore des associations de chimistes officiels engagés largement dans le même genre d'études qui nous occupent ici.

La principale de ces corporations doit être nommée la Société anglaise des analystes publics. Dans cette société sont discutés tous les problèmes relatifs aux devoirs des analystes publics, et les méthodes employées dans les travaux analytiques y sont l'objet d'une très grande attention. Pour bien faire ressortir ce point, j'appellerai l'attention sur la discussion de la méthode d'analyse du lait, qui a pris une si grande partie du temps de la société pendant les deux dernières années. Comme résultat de ces travaux, les anciennes méthodes de détermination de la matière grasse dans le lait ont été complètement abandonnées. La société a d'abord adopté le principe d'Adams, basé sur une absorption préliminaire du lait par un papier buvard et, après dessiccation, le mettre en rouleau convenable pour l'introduire dans un siphon extracteur. Le papier buvard a été proposé d'abord par Adams pour cet objet; mais, plus tard, Johnstone a recommandé l'emploi de papier buvard épais, ce qui semble aussi convenable que la première méthode. J'ai fait un essai partiel de la méthode ici, dans mon laboratoire, avec des résultats satisfaisants. Le papier à filtre, préalablement lavé à fond avec de l'éther, est coupé en bandelettes de 2 pouces et demi de large et 2 pieds de long. 5 centimètres cubes de lait d'un flacon de pesage sont versés par gouttes le long de la partie centrale de cette bande de papier avec le soin de laisser les bouts et, si possible, une bordure étroite sur les côtés bien secs. Le papier est alors suspendu au-dessus d'un bain de sable ou d'une autre place chaude où il devient entièrement sec en très peu de minutes. On le met alors en rouleau pour l'introduire dans le siphon extracteur.

Les analystes anglais ont trouvé que cette méthode donne pleinement 2 pour 100 de matière grasse en plus dans un lait de richesse ordinaire que les anciens procédés d'évaporation du lait avec du sable ou du gypse.

Je me borne à cette mention pour donner une idée du genre des travaux accomplis par cette société et qui sont entièrement la ligne de nos propres investigations.

En Allemagne, il existe de nombreuses sociétés ayant en vue le même objet. Une d'elles, en Bavière, a publié dernièrement deux intéressants bulletins où se montre le caractère général du travail exécuté. Cette société a divers comités désignés pour faire l'étude de sujets différents. Par exemple, il y a des comités pour la recherche des méthodes d'analyse du lait, de la bière, du vin, de l'eau potable, de la farine et du pain, du beurre et de ses remplaçants, du thé, du café, des produits au chocolat, etc. Tous ces comités font des rapports aux assemblées annuelles, et ces rapports ainsi que les discussions dont ils sont l'objet sont imprimés dans les bulletins.

Au sujet des analyses du lait, pour comparer les travaux de la société bavaroise avec ceux de la société anglaise, le comité a adopté un rapport qui couvre entièrement 114 pages d'impression. Toutes les méthodes usuelles d'analyse sont soigneusement discutées et finalement on donne la préférence à la méthode aréométrique de Soxhlet. Cependant, il est nécessaire de constater qu'au moment où le rapport a été fait, le comité n'avait pas encore eu connaissance du travail récent de la société anglaise auquel j'ai fait allusion, et n'a fait, par conséquent, aucune recommandation au sujet des tables qui sont employées pour l'application de la méthode Soxhlet et qui sont basées sur les anciennes méthodes de détermination gravimétrique de la matière grasse. Il est évident, d'ailleurs, que si les résultats obtenus par les analystes anglais sont reconnus exacts, il sera nécessaire de faire avec soin une revision de cette table, afin d'obtenir des résultats précis par la méthode Soxhlet.

Après avoir ainsi appelé l'attention sur quelques-uns des travaux poursuivis par des sociétés dans les autres parties du monde, ayant en vue le même but que la nôtre, en général, il est bon de vous rappeler que le champ de notre propre société paraît un peu restreint en le comparant à ceux dont il vient d'être parlé. Il me semble que nos publications doivent être matériellement augmentées et les bons résultats de nos assemblées largement étendus, si nos recherches sont appelées à comprendre un plus grand nombre de sujets. Tout problème lié à l'analyse chimique agriculturale, tombant dans le programme des études de quiconque est officiellement attaché aux intérêts agriculturaux du pays, me semble être le thème spécial de nos discussions obligées. Ainsi, tous les problèmes relatifs aux adultérations des aliments à la méthode générale d'analyse agriculturale et aux autres matières, qui concernent à la fois l'analyste et le public, peuvent être compris parmi les occupations et les privilèges de notre association. Dans cette voie, un grand nombre de chimistes, dans la vie officielle ou semi-officielle, qui ne sentent pas qu'ils sont essentiellement candidats au titre de membres de notre corps, pourraient prendre place parmi nous. En tenant compte de tous ces faits, je demande s'il ne serait pas utile de désigner un comité pour examiner la convenance de reviser cette clause de notre constitution qui limite le nombre de nos membres et le champ de nos investigations.

Comme conclusion du discours du président, il a été proposé et décidé que l'ordre du travail adopté pour la précédente assemblée sera continué pour l'assemblée actuelle ainsi qu'il suit :

1. — Rapport des comités;

a. — Sur l'acide phosphorique.
b. — Sur la potasse.
c. — Sur l'azote.

Les rapports reçus et discutés dans cet ordre.

2. — Détermination des méthodes à employer, pendant l'année prochaine, dans le même ordre;
3. — Election des bureaux;
4. — Affaires diverses.

Conformément à cette résolution, le rapport du comité de l'acide phosphorique a été présenté par le président, docteur H.-C. White, de la Géorgie, comme suit :

Rapport du comité de l'acide phosphorique.

Le comité de l'acide phosphorique soumet respectueusement le rapport suivant :
Adoptant le plan suivi par le comité l'année dernière, le rapport présente :

1° De brèves notices sur les nouvelles méthodes pour déterminer P^2O^5 proposées pendant l'année;
2° Les résultats du travail coopératif fait par le comité et les membres de l'association;
3° Les recommandations pour l'année prochaine.

La publication, depuis notre dernière assemblée, de la seconde édition (1886) des « Méthodes choisies d'analyse chimique », de Crookes a présenté, sous une forme appropriée, l'aperçu de presque toutes les méthodes proposées pour déterminer P^2O^5 depuis le commencement de l'année courante et dignes d'être notées.

En outre, nous citerons : H. Joulie (*Ann. agronomiques*, IX, 97-129, extrait *Chemical News*, LII, 85) républie sa méthode « citro-uranique » pour évaluer P^2O^5 dans les engrais en les dissolvant dans HCl, précipitant en phosphate de magnésium-ammonium en présence d'un excès d'acide citrique, dissolvant le précipité dans HNO^3 étendu avec addition d'acétate de soude et titrant par le nitrate uranique. Il compare avec défaveur

la méthode ordinaire du nitromolybdate. Les points essentiels du procédé, avec des remarques critiques, sont donnés dans les « Méthodes choisies » de Crookes, deuxième édition, 504 et 505, et avec plus de détails dans l'extrait des *Chemical News*, LII, p. 85. J.-M.-H. Munro ajoute à l'extrait des *Chemical News* quelques exemples d'épreuves de la méthode Joulie et l'adopte, si on la pratique exactement comme il est recommandé.

M. Meinecke (*Repertorium Anal. Chem.*, V, 153; *Chemical News*, LIII, 53) propose de déterminer P^2O^5 par une pesée directe du précipité de phospho-molybdate d'ammonium, après un chauffage de quinze minutes à une température de 400° à 500° centigrades. La composition du produit noir ainsi obtenu est présentée comme constante et représentant 4.018 pour 100 de P^2O^5. Certaines précautions pour précipiter par la solution du molybdate, laver et sécher, sont signalées comme nécessaires.

L'épreuve de cette méthode, faite dans le laboratoire du président du comité, n'a pas donné de résultats satisfaisants.

E. Aubin (*Comptes rendus*, C, 1595-6, *Journ. Chem. Soc.*, extrait, XLVIII, 1093) évite la précipitation de silice, chaux, magnésie, fluorène, etc., et détermine P^2O^5 par précipitation immédiate au moyen du mélange de magnésie comme il suit :

L'échantillon est dissous dans l'acide HCl bouillant avec addition de solution saturée d'acétate de soude dans l'acide acétique, et addition d'oxalate d'ammoniaque solide pendant l'ébullition. Le précipité est abandonné au repos, filtré et bien lavé. On ajoute à la liqueur filtrée un excès d'ammoniaque et une solution de citrate d'ammoniaque, et on précipite ensuite à la manière ordinaire avec le mélange de magnésie.

Le comité demande une attention spéciale pour le très intéressant et valuable mémoire du docteur Paul Wagner (*Chemiker Zeitung*, X, 13, traduit dans les *Chemical News*, LIII, 133-136). Le docteur Wagner a essayé, par des expériences nombreuses, d'établir la valeur relative, pour les engrais, de P^2O^5 « insoluble dans l'eau » des différentes classes de phosphates, comparée à celle du « soluble dans l'eau », et d'établir une méthode analytique pour la détermination de ce qu'il appelle P^2O^5 « soluble » (correspondant à ce que nous appelons « valable »), soit dans un superphosphate, soit dans un phosphate ne contenant pas de P^2O^5 « soluble dans l'eau », méthode qui fournira des résultats correspondant aux valeurs proportionnelles des engrais.

La méthode proposée est la suivante : 5 grammes de l'échantillon sont broyés avec un peu de solution étendue de citrate, versés dans une carafe d'un demi-litre, portés jusqu'au trait avec une solution étendue de citrate, laissés au repos pendant dix-huit heures à la température de la salle (13° à 18° centigrades) en agitant fréquemment, et ensuite filtrés. 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée sont pris et le P^2O^5 déterminé de la manière ordinaire, au moyen du molybdate et du mélange de magnésie. On fait les solutions de citrate comme il suit :

1) Solution de citrate concentré : 150 grammes d'acide citrique sont introduits dans un flacon d'un litre, dissous dans l'eau et neutralisés par l'ammoniaque. A la solution neutralisée on ajoute 10 grammes d'acide citrique, et la solution est additionnée jusqu'au trait avec de l'eau.

2) Solution étendue de citrate : 1 volume de la solution concentrée de citrate est mêlé avec 4 volumes d'eau.

Les autres réactifs sont essentiellement les mêmes que ceux dont notre association fait actuellement usage.

Dans une assemblée des fabricants d'engrais du sud de l'Allemagne et des représentants des stations expérimentales de Bonn, Darmstadt, Marbourg, Spier et Wiesbaden, tenue à Mayence le 30 novembre 1885, cette méthode d'analyse des superphosphates a été unanimement admise pour être mise en pratique à partir de janvier 1886, et la qualification « soluble » a été adoptée pour désigner le P^2O^5 extrait au moyen du procédé indiqué.

En vue de l'importance possible de la méthode proposée, si elle était adoptée d'une manière générale par les chimistes du continent, le président du comité a fait quelques expériences pour éprouver les résultats annoncés.

Les échantillons de superphosphates A, B et C, distribués à des membres de l'association, et tels qu'on va le voir ci-après, ont été employés dans ces expériences.

1) 5 grammes de superphosphate ont été traités directement par la méthode Wagner et ont donné les résultats suivants :

	A	B	C
« Soluble » (Wagner)....	8.35	12.10	9.95
	8.37	12.15	10.01
	8.40	12.14	9.96
Moyenne....	8.37	12.13	9.97

2) 5 grammes ont été d'abord épuisés par l'eau pure, comme dans notre méthode ordinaire de détermination du « soluble dans l'eau », puis le résidu a été traité par la méthode Wagner.

	A	B	C
Soluble dans l'eau...............	7.40	11.50	9.15
Obtenu du résidu......	2.25	1.52	1.75
	2.20	1.50	1.86
Moyenne...............	2.23	1.51	1.71
« Soluble » Wagner..............	9.63	13.01	10.86

Il est très évident que la méthode de Wagner donne des pourcentages plus bas de ce que l'on a coutume d'appeler P^2O^5 « valable » que ceux de la méthode aujourd'hui pratiquée parmi nous. L'introduction de cette méthode dans nos travaux sera clairement la cause de beaucoup de difficultés; et déjà, si les nombreuses expériences du docteur Wagner et ses conclusions doivent être adoptées, c'est une question de savoir si sa méthode analytique n'est pas de nature à être employée dans les travaux officiels des stations expérimentales et des chefs de laboratoire de l'Etat. Il faut rappeler que des considérations d'un même caractère ont conduit notre association à adopter la température de 65° pour la digestion de la solution de citrate dans la détermination du P^2O^5 « insoluble ».

II. — En raison des obligations absorbantes de son président, le comité s'est mis un peu en retard, cette année, pour la distribution des échantillons pour les études coopératives. Enfin, le 12 juin, trois échantillons de superphosphates ont été envoyés à chaque membre de l'association et à d'autres, marqués comme suit :

a. — Phosphate acide, Caroline du Sud.
b. — — Navassa.
c. — — Caroline du Sud et Navassa mélangés.

Ces matières ont été fournies spécialement et à titre gracieux par des manufacturiers; ils ont été soigneusement tamisés et mêlés de manière à assurer leur uniformité. Dans la lettre-circulaire accompagnant les échantillons, on faisait prière d'exécuter les déterminations pendant la semaine commençant lundi 28 juin.

Des réponses ont été reçues de onze laboratoires, comprenant le travail de quinze analystes. Voici les résultats donnés en leur entier :

Analystes. Échantillon A	Humidité.	Soluble.	Rétrogradé.	Insoluble.	Valable.	Total.
A........	7.15	7.16	4.29	7.61	11.45	19.06
B........	7.02	6.63	5.00	7.31	11.63	18.94
C........	7.05	7.01	5.33	7.04	12.34	19.38
D.......	»	6.98	5.09	7.48	11.07	18.55
E.......	6.27	7.00	5.05	7.01	12.06	19.06
F.......	6.27	6.99	5.01	7.04	12.00	19.03
G.......	7.14	7.01	3.97	7.71	10.98	18.69
H.......	»	7.15	3.77	7.77	10.92	18.69
I........	6.88	7.05	4.69	7.35	11.74	19.09
K.......	7.22	7.04	5.24	6.75	12.28	19.03
L.......	7.17	7.46	5.06	6.42	12.52	18.94
M.......	8.70	7.12	3.76	8.04	10.88	18.92
N.......	»	6.90	4.29	7.84	11.19	19.06
O.......	7.25	7.40	5.16	6.40	12.56	18.96
P.......	7.20	7.32	5.09	6.45	12.41	18.86

Analystes. Échantillon B	Humidité.	Soluble.	Rétrogradé.	Insoluble.	Valable.	Total.
A.	9.65	11.13	4.08	3.85	15.21	19.06
B.	10.06	10.11	5.06	3.41	15.17	18.58
C.	10.03	10.72	4.82	3.58	15.54	19.12
D.	»	10.03	4.39	3.87	14.42	18.29
E.	9.17	10.51	»	»	»	18.47
F.	9.17	10.54	4.26	3.58	14.80	18.38
G.	10.14	11.30	3.46	3.56	14.75	18.31
H.	»	11.23	3.23	3.84	14.45	18.29
I.	10.16	11.05	4.29	3.49	15.34	18.83
K.	10.15	11.39	3.51	3.80	14.90	18.70
L.	10.11	11.55	3.88	3.00	15.43	18.43
M.	11.87	11.24	3.26	3.82	14.50	18.32
N.	»	10.54	4.12	3.91	14.66	18.56
O.	10.20	11.50	3.85	3.10	15.35	18.45
P.	10.20	11.58	3.76	3.17	15.34	18.51
Analystes. Échantillon C						
A.	10.35	9.08	4.15	5.13	13.23	18.30
B.	10.30	8.67	4.27	4.83	12.94	17.77
C.	10.40	8.99	4.62	4.72	13.61	18.33
D.	»	8.68	3.50	5.40	12.18	17.58
E.	9.62	8.70	4.17	4.91	12.87	17.88
F.	9.62	8.75	4.23	4.68	12.98	17.66
G.	10.15	8.84	3.44	5.23	12.28	17.51
H.	»	8.88	3.42	5.20	12.29	17.49
I.	10.56	8.93	4.23	4.78	13.16	17.94
K.	10.45	9.21	3.96	4.83	13.17	18.00
L.	10.63	9.25	5.10	3.38	14.35	17.73
M.	12.20	9.02	2.94	5.56	11.96	17.52
N.	»	8.76	3.27	5.77	12.03	17.79
O.	10.50	9.15	5.20	3.40	14.35	17.75
P.	10.61	9.23	5.09	3.43	14.32	17.75

MOYENNES.

Échantillon A.

	Nombre de déterminations.	Moyenne.	Plus haut.	Plus bas.
Humidité................	11	7.18	8.70	6.27
Soluble.................	15	7.08	7.46	6.63
Insoluble...............	15	7.55	8.04	6.40
Total...................	15	18.95	19.38	18.35

Échantillon B.

	Nombre de déterminations.	Moyenne.	Plus haut.	Plus bas.
Humidité................	11	10.16	11.87	9.15
Soluble.................	15	10.96	11.55	10.03
Insoluble...............	14	3.57	3.91	3.00
Total...................	15	18.55	19.12	18.29

Échantillon C.

	Nombre de déterminations.	Moyenne.	Plus haut.	Plus bas.
Humidité................	11	10.52	12.20	9.62
Soluble.................	15	8.94	9.25	8.67
Insoluble...............	15	4.75	5.77	3.38
Total...................	15	17.80	18.33	17.51

Pour mieux faire ressortir les différences des résultats, on présente la table suivante

Pourcentage des résultats ne différant de la moyenne pas plus de :

ÉCHANTILLON A.	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	1.3	1.7
Humidité	81	81	81	92	92	100	»
Soluble	80	100	»	»	»	»	»
Insoluble	40	54	74	80	100	»	»
Total	87	100	»	»	»	»	»
ÉCHANTILLON B.							
Humidité	73	73	82	92	92	92	100
Soluble	34	66	87	100	»	»	»
Insoluble	72	93	100	»	»	»	»
Total	87	87	100	»	»	»	»
ÉCHANTILLON C.							
Humidité	73	82	82	92	92	92	100
Soluble	94	100	»	»	»	»	»
Insoluble	40	64	66	74	94	100	100
Total	80	94	100	»	»	»	»
Toutes les déterminations réunies (sans l'humidité)	68	84	92	95	99	100	»
P^2O^5 — l'insoluble à part	77	91	98	100	»	»	»

Relativement à ces résultats, on doit remarquer les points suivants :

I. — Les déterminations de l'humidité, tout en étant un peu meilleures que celles du compte rendu de l'année dernière, ne sont pas aussi uniformes, à beaucoup près, qu'on pourrait le désirer.

II. — Les déterminations du P^2O^5 total sont satisfaisantes, en somme. Les extrêmes variations entre les résultats les plus hauts et les plus bas sont : pour A, 0.83 pour 100; pour B, 0.83 pour 100; pour C, 0.82 pour 100. — Pour les résultats de A, 0.87 ne diffèrent pas de la moyenne de plus de 0.3 pour 100; pour ceux de B, 0.87 pour 100, et pour ceux de C, 0.80 pour 100.

Dans le but de déterminer aussi exactement que possible le contenu de P^2O^5 total dans les échantillons, des déterminations spéciales nombreuses ont été faites par le président du comité. Les réactifs et les manipulations se sont montré satisfaisants par des déterminations faites sur les solutions de CP phosphate hydro-disodique et de sel micro-cosmique recristallisé, sels dont les puissances ont été établies par évaporation et ignition et par précipitation avec le mélange de magnésie. Une série de déterminations par le molybdate ont donné une erreur moyenne moindre de 0.15 pour 100.

1) 0.5 grammes d'échantillon ont été digérés avec 20 centimètres cubes d'acide HCl concentré, dilués et filtrés.

2) 0.5 ont été couverts de 5 centimètres cubes de solution saturée de $M^g(NO^3)^2$ évaporés, calcinés et dissous comme ci-dessus.

On a obtenu les résultats suivants :

	A	B	C
1.	19.00	18.48	17.71
	18.94	18.60	18.80
	18.96	18.54	17.76
2.	18.89	18.50	17.70
	18.97	18.61	18.81
	18.92	18.49	17.72
Moyenne	18.94	18.53	17.75
Moyenne des chimistes de l'association.	18.95	18.55	17.80

3) Les déterminations de P^2O^5 soluble sont pleinement satisfaisantes. La plus grande variation extrême est 1.55 pour 100 dans la cas de l'échantillon B, et les résultats relatifs à cet échantillon (qui contient le plus grand pourcentage de soluble) sont beaucoup

plus discordants que pour les autres. Certaines expériences ont été, par suite, faites sur cet échantillon.

1. — 2 grammes ont été placés sur un filtre sec, et on a ajouté de l'eau lentement et en petites quantités, jusqu'à ce que le liquide filtré mesurât 200 centimètres cubes.

2. — 2 grammes ont été traités de la même manière, jusqu'à ce que le liquide filtré mesurât 250 centimètres cubes.

3. — 2 grammes ont été traités de même jusqu'à 300 centimètres cubes.

4. — 2 grammes traités de même jusqu'à 500 centimètres cubes.

5. — 2 grammes ont été placés dans une capsule; on a ajouté environ 150 centimètres cubes d'eau, on a remué et broyé avec un agitateur, filtré et lavé jusqu'à ce que le liquide filtré mesurât 300 centimètres cubes.

Une partie aliquote a été prise pour la détermination dans chaque cas, après avoir secoué vivement le liquide et ajouté une petite quantité de HCl pour éclaircir toute nébulosité possible.

Les résultats ont été les suivants :

	1	2	3	4	5
P^2O^5 soluble........	10.52	11.35	11.56	11.55	10.21
	10.53	11.27	11.44	11.51	10.16
Moyenne.........	10.58	11.31	11.50	11.53	10.18

Ces résultats indiquent la nécessité de laver avec lenteur et avec de petites quantités d'eau, en continuant le lavage jusqu'au point convenable. On a discerné nettement une réaction acide dans la dernière goutte du liquide filtré de — 2 — après avoir employé 250 centimètres cubes d'eau. Après quoi, 50 centimètres cubes de plus ont extrait près de 0.20 pour 100 de P^2O^5 soluble.

4) Les déterminations de l'« insoluble » sont extrêmement peu satisfaisantes. Les variations extrêmes sont :

Pour A...	1.64 pour 100
Pour B...	0.91 —
Pour C...	2.39 —

Comme de cette détermination dépend l'estimation du P^2O^5 « valable », son importance est évidente. De telles discordances ne peuvent être dues aux différences des échantillons.

L'accord complet des nombres du P^2O^5 total présente une forte probabilité de l'uniformité des échantillons. Le même fait indique qu'il n'existe pas de défaut dans la méthode employée pour déterminer le P^2O^5 (molybdate et mélange de magnésie). La difficulté est évidente dans les caractères et la manipulation de la solution de citrate.

Le comité est à bout de ressources pour savoir ce qu'il pourrait proposer relativement à ce sujet, si ce n'est de réitérer les précautions jusqu'ici nécessaires pour la stricte neutralité et la pesanteur spécifique de la solution de citrate, et une attention soigneuse pour la température spécifiée.

III. — Le comité recommande de continuer l'emploi de la méthode générale actuelle pour la détermination de l'acide phosphorique, sujette à de telles modifications des moindres détails que l'association peut déterminer.

Soumis respectueusement.

H.-C. White, président.
E.-H. Jenkins.
W.-C. Stubbs.

Comme conclusion de la lecture du rapport du comité, le président fait appel à la présentation de mémoires sur le sujet.

En réponse, M. C. Richardson lit le mémoire suivant :

Sur l'indicateur spécial pour la recherche de la neutralité dans la solution de citrate d'ammoniaque pour les déterminations de P^2O^5.

J'ai été conduit à soupçonner que la cause de plusieurs des discordances entre les analystes dans la détermination du citrate soluble d'acide phosphorique provient, au moins en partie, des caractères de la solution de citrate.

La gravité spécifique doit être, par exemple, 1.09; mais on ne donne pas la température. Entre les températures de l'hiver et de l'été, ceci peut être de quelque importance.

La neutralité est, par conséquent, le point que je crois difficile à obtenir avec certitude et uniformité par tous les chimistes.

La question des indicateurs a été beaucoup discutée pendant le cours de l'année dernière, et j'ai réuni les principales références comme appendice à ce mémoire.

Les résultats obtenus par les chercheurs dans cette étude m'ont conduit à examiner spécialement les relations des divers indicateurs avec l'acide citrique et l'ammoniaque.

Les solutions ont été préparées avec une richesse normale et au cinquième de la normale, d'acide citrique et d'ammoniaque, et on a fait les observations du degré où presque tous les réactifs indiquaient la neutralité.

Les résultats, comparaison faite en même temps de l'emploi de la soude, au lieu de l'ammoniaque, et de l'acide oxalique au lieu du citrique, sont présentés ci-dessous :

100 centimètres cubes d'acide $\frac{N}{5}$ ont exigé :			Indicateur.	Remarque.
Oxalique.........	10.05	Soude $\frac{N}{5}$	Coralline.	Net.
—	10.05	—	—	—
—	10.0	Ammoniaque.	—	—
—	9.9	—	—	—
Citrique..........	10.01	Soude.	—	Pas.
—	10.0 +	—	—	—
—	10.0	Ammoniaque.	—	Moins net.
—	9.9	—	—	—
Oxalique.........	10.05	Soude.	Lakmoïde.	Fin, pas nette.
—	10.1	—	—	—
—	9.95	Ammoniaque.	—	—
—	9.9	—	—	—
Citrique..........	9.9	Soude.	—	Indistinct.
—	10.3	—	—	—
—	10.0?	Ammoniaque.	—	Incertain.
—	»	—	—	—
Oxalique.........	10.7	Soude.	Bleu Poirier.	Pas net.
—	10.8	—	—	Indistinct.
—	12.3	Ammoniaque.	—	—
—	?	—	—	—
Citrique..........	10.7	Soude.	—	Pas net.
—	10.7	—	—	—
—	11.8	Ammoniaque.	—	Indistinct.
—	14.0	—	—	—
Oxalique.........	10.5	Soude.	Méthyl orange.	Net.
—	10.6	—	—	—
—	»	Ammoniaque.	—	Sans changement.
—	»	—	—	—
Citrique..........	10.6	Soude.	—	Net.
—	»	Ammoniaque.	—	Sans changement.
Oxalique.........	9.6	Soude.	Cochenille.	Net.
—	9.6	Ammoniaque.	—	Moins net.
Citrique..........	7.0	Soude.	—	—
—	6.3	Ammoniaque.	—	—
Oxalique.........	10.1	Soude.	Phénolphtaléine.	Net.
—	10.1	Ammoniaque.	—	Pas net.

100 centimètres cubes d'acide $\frac{N}{5}$ ont exigé :			Indicateur.	Remarque.
Citrique.........	10.3	Soude.	Phénolphtaléine.	Net.
—	10.6	Ammoniaque.	—	Pas net.
Oxalique.........	10.0	Soude.	Papier tournesol.	Net, mais varie.
—	10.5	—	—	Rouge en séchant.
—	10.00	Ammoniaque.	—	Dans le liquide.
—	10.2	—	—	Méthode de la goutte.
Citrique.........	10.3	Soude.	—	—
—	10.0	—	—	Papier dans le liquide.
—	10.0	Ammoniaque.	—	—
—	10.3	—	—	Goutte.
Oxalique.........	10.0	Soude.	—	Dans le liquide.

Avec la coralline en solution alcoolique saturée, cinq gouttes employées au titrage ont donné un changement net du jaune au rose.

Avec l'acide citrique et l'ammoniaque, l'indication a été moins marquée qu'avec la soude, mais aisément distincte.

Thomson dit avoir trouvé l'acide rosolique, la matière colorante de la coralline, incompatible avec l'ammoniaque et l'acide citrique. Cela n'est pas entièrement exact, et on peut faire usage de la coralline pour de telles déterminations, parce qu'elle fournit des colorations assez distinctes pour la lecture.

Avec le lakmoïde, le changement du brun rouge à la teinte violette dans une solution acide est graduel, mais aisément suivi d'une couleur type, excepté avec l'ammoniaque pour lequel le changement est trop graduel.

Le bleu Poirier C-4-B, dans les mêmes conditions, est aisément passé du bleu à la teinte rouge, excepté avec l'ammoniaque.

Le méthyl orange, tel qu'il est décrit à l'étranger, ne saurait être obtenu, à ce qu'il semble, dans notre pays. Celui dont nous avons fait usage était marqué orange Poirier n° 3 et venait de quatre sources. Il était changé du jaune au brun rouge par la soude, donnant une indication distincte, mais n'était pas altéré par l'ammoniaque. Le point indiqué par les acides oxalique et citrique avec la soude n'était pas, par conséquent, la neutralité.

La cochenille, dans des mains expérimentées, est un bon indicateur, mais demande des yeux habitués et reste sans valeur pour les acides organiques avec l'ammoniaque dans les déterminations de neutralité absolue.

La phénolphtaléine est mise hors d'emploi par sa manière d'être avec l'ammoniaque.

Le papier de tournesol, préparé de la manière ordinaire, n'est pas d'un bon usage. Lorsqu'il est fait suivant les indications de Sutton (1), il est très sensible et donne de bonnes indications, lorsqu'on le tient immergé dans le liquide à étudier. Si on laisse évaporer une goutte de citrate d'ammoniaque sur le papier, celui-ci devient rouge, de sorte que cette méthode d'épreuve ne peut être employée.

On a parlé dernièrement d'autres indicateurs, fréquemment surtout de la phénacétoline et de la galléine. Il n'a pas été en mon pouvoir d'en faire l'étude.

D'après les résultats qui précèdent, j'ai été conduit à conclure que la coralline et le papier de tournesol, soigneusement préparé par la méthode donnée par Sutton et immergé dans la solution de citrate, sont les seuls indicateurs valables pour déterminer la neutralité du citrate d'ammoniaque, avec une préférence décidée pour la coralline. Le tournesol n'est pas assez délicat, et, lorsqu'on en fait usage par la méthode de la goutte dans l'air, il est tout à fait indigne de confiance.

Je recommanderais au comité de prescrire la coralline comme indicateur requis et pour la pesanteur spécifique du citrate sa détermination à 20° centigrades.

(Suit une liste de la littérature relative aux indicateurs 1882-1886.)

Nous renvoyons aux *Chemical News*, 3 décembre 1886.

---

(1) Francis Sutton, *Manuel systématique d'analyse volumétrique*. Londres, 4e édition. — Churchill, 1882, p. 30 et 31.

FABRICATION DU VIOLET DE MÉTHYLE (VIOLET DE PARIS)

Par le docteur Otto Muhlhauser.

(*Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 264, p. 37.)

Le violet de méthyle a été découvert en 1860 par Ch. Lauth, qui soumit la diméthylaniline à l'action des agents d'oxydation dont on se servait pour transformer l'huile d'aniline pour rouge en rosaniline. Les recherches de Lauth le conduisirent à une matière colorante violette ; toutefois, il ne les continua pas à ce moment, parce que le produit n'avait pas la stabilité des matières colorantes naturelles dont l'emploi était alors presque exclusif.

Peu de temps après la découverte de Lauth, Hofmann arriva à transformer par méthylation la rosaniline en violet et ce violet ne tarda pas à entrer dans le commerce. Ces faits conduisirent alors Lauth à reprendre ses anciennes recherches. Bardy venait précisément d'indiquer un mode de préparation industrielle de la diméthylaniline. Lauth put ainsi introduire la fabrication du violet dans la fabrique de matières colorantes de Poirrier et Chappat, à Saint-Denis ; cette maison conserva pendant longtemps le monopole de la fabrication de la nouvelle matière colorante, quelle vendait sous le nom de : *Violet de Paris*.

D'après la méthode indiquée par Lauth, on obtient le violet en oxydant la diméthylaniline par un sel de cuivre en présence d'acide nitrique. Pour augmenter la surface d'oxydation de la base, on étendait celle-ci avec du sable. On mélangeait les matières avec des pelles et on en formait des pains qu'on portait dans une étuve chauffée à douce température. L'oxydation se produisait. Les pains avaient alors une couleur bronzée ; on les décoctionnait, puis on décomposait la laque cuivrique par le sulfure de sodium. Après filtration, on reprenait le résidu par l'acide chlorhydrique étendu ; on filtrait de nouveau et on avait enfin une solution d'où on précipitait la matière colorante par le sel.

Plus tard, on remplaça l'acide nitrique par le chlorate de potasse (Durand et Girard), puis par l'acide acétique (Bindschedler et Busch), et on substitua au sable le sel de cuisine. Du reste, la fabrication resta la même : on continuait de mélanger les matières à la main, c'est-à-dire d'une façon imparfaite. Cette façon d'opérer le mélange offrait de nombreux inconvénients ; ainsi, quel que fût le soin apporté à l'opération, au bout de peu de temps, la diméthylaniline tombait à la partie inférieure des pains ; la masse n'était plus homogène. En outre, à la chambre chaude, il se perdait une quantité notable de diméthylaniline. On a remédié à ces inconvénients en effectuant mécaniquement le mélange dans un cylindre en tôle muni d'un agitateur en fer. L'oxydation s'opère également dans ce cylindre qui est, dans ce but, muni d'une double enveloppe dans laquelle on peut faire arriver à volonté de l'eau ou de la vapeur. De cette façon, on peut obtenir, en vase clos, un mélange intime des matières et pratiquer l'oxydation d'une façon régulière puisqu'on est maître de la température.

La fabrication du violet, d'après la nouvelle méthode, comporte les opérations suivantes : 1) oxydation ; 2) décoction ; 3) sulfuration ; 4) séparation de la matière colorante du sulfure de cuivre, à l'état de chlorhydrate ; 5) obtention du violet brut ; 6) purification du violet.

Pour une opération de 85 kilogrammes, il faut le matériel suivant :

Cinq cylindres en tôle, horizontaux, munis d'un solide agitateur en fer ; ils portent jusqu'à hauteur de leur axe une double enveloppe dans laquelle on peut faire circuler de la vapeur ou de l'eau. Chacun de ces cylindres est disposé de telle façon qu'on puisse à la fin de chaque opération lui faire exécuter une demi-révolution autour de son axe. Pendant l'oxydation le trou d'homme se trouve à la partie supérieure. Quand elle est

terminée, on renverse l'appareil et le trou d'homme, se trouvant au fond, peut servir à la vidange.

Une grande chaudière cylindrique en tôle de 2 mètres de haut et de 2 mètres de diamètre pour la décoction. Elle est munie d'un agitateur et d'une large ouverture placée à la partie supérieure. Elle possède 2 robinets dont l'un est directement fixé sur l'appareil et dont l'autre est posé sur le couvercle du trou d'homme placé au fond;

Une grande barque de 800 litres surmontée d'un filtre;

Une chaudière à sulfuration construite comme la chaudière à décoction et un appareil à hydrogène sulfuré consistant en un vase à dégagement, une chaudière en fer munie d'un agitateur et un appareil pour laver le gaz;

Une autre grande barque de 800 litres surmontée d'un filtre;

Une grande cuve en bois de 3,000 litres avec agitateur ;

4 barques en tôle, pour recevoir les solutions de violet brut. Ces barques ont le fond bombé extérieurement, ce qui permet d'y rassembler le violet sur une petite surface. Contenance d'une barque : 5,000 litres ;

Une cuve à décoction de 3,000 litres. A côté, un cadre à filtre ;

2 barques pour recevoir la couleur pure, construites comme celles qui reçoivent les solutions de couleur brute. Hauteur, 40 centimètres, largeur, 120 centimètres ;

Un moulin;

Une étuve;

Pour oxyder la diméthylaniline dans les cylindres, on se servit tout d'abord d'un mélange oxydant de sel de cuisine (1) et d'acide acétique à 50 pour 100; plus tard, on oxyda avec un mélange de sel, de sulfate de cuivre et de chlorate de potasse. Depuis quelque temps, on emploie cependant de préférence un mélange de sulfate de cuivre, de sel et de phénol.

Oxydation.

(1er *jour.*) — Dans chacun des cylindres, on met le matin 175 kilogrammes de sel de cuisine sec et finement pulvérisé. Cela fait, on met l'agitateur en marche et on ajoute 10 kilogrammes de sulfate de cuivre moulu et criblé. La double enveloppe est remplie d'eau froide et on y fait arriver de la vapeur. Dès que l'eau bout, on arrête l'arrivée de vapeur. En 5 ou 10 minutes, le sel et le sulfate de cuivre sont mélangés intimement. On y ajoute alors un mélange de 8 kilogrammes de phénol et de 2 kilogrammes d'eau. Le liquide est rapidement absorbé et au bout de 10 minutes d'agitation, le tout forme une masse bien homogène.

A ce moment, on verse dans le mélange oxydant, en agitant toujours, 24 kilogrammes de diméthylaniline. La charge des 5 cylindres demande en tout environ une demi-heure.

Cylindre.	Sel.	Sulfate de cuivre.	Phénol.	Diméthylaniline.
I.	175	10	8	20
II.	175	10	8	20
III.	175	10	8	20
IV.	175	10	8	20
V.	175	10	8	20
	875	50	40	100

Les cylindres étant chauffés à la vapeur, au bout de 2 à 3 minutes, le contenu atteint la température de 55° ; on ferme alors le trou d'homme et on laisse pendant 2 heures et demie l'oxydation s'opérer, en agitant toujours et maintenant la température de 55° à 60°. Au bout de ces 2 heures et demie, c'est-à-dire quand la masse n'émet plus de vapeur, on retire le tampon du trou d'homme et on continue l'opération pendant 5 heures et demie, dans les mêmes conditions et à l'air libre. A ce moment, c'est-à-dire environ 8 heures après le commencement du travail, toute la diméthylaniline est trans-

formée en violet; la masse, qui était d'abord liquide, puis pâteuse, est devenue tenace et ne colle plus aux doigts, ce qui indique que l'oxydation est terminée.

Pendant toute la durée de l'oxydation, la température est, de préférence, maintenue entre 55° et 60°; dans ce but, suivant que l'on voit la température s'élever ou s'abaisser, on fait arriver de temps en temps, dans la double enveloppe, de l'eau ou de la vapeur. Les conditions de température observées pendant une opération ont été, par exemple, les suivantes:

		Degrés.
Température	pendant les 10 premières minutes (chargement)........	36
—	au commencement de la deuxième heure..............	58
—	— de la troisième heure...............	59
—	— de la quatrième heure..............	56
—	— de la cinquième heure.............	55
—	— de la sixième heure................	52
—	— de la septième heure...............	57
—	— de la huitième heure...............	55

La masse qui, après le mélange des matières était d'un gris foncé, est devenue dorée. Quand l'oxydation est terminée, on fait arriver de l'eau dans la double enveloppe pour refroidir la masse, ce qui permettra de la retirer plus facilement du cylindre. Le produit est alors dur. On arrête l'agitateur et on renverse le cylindre de façon que le trou d'homme vienne se trouver au fond de l'appareil. On remet l'agitateur en marche et la masse vient tomber d'elle-même dans un chariot placé au-dessous. On la transporte sur une aire dallée et là on la malaxe avec des planches pour en former des gâteaux de 10 à 12 centimètres d'épaisseur. Enfin on laisse refroidir la nuit.

(2e *jour.*) — Les gâteaux, devenus complètement solides, sont concassés en morceaux de la grosseur d'un poing. Ce travail s'effectue au moyen d'un marteau en bois; par les temps froids, il s'opère naturellement très vite. En même temps, on prépare un lait de chaux au moyen de 40 kilogrammes de chaux bien calcinée et de 200 litres d'eau, et quand la chaux est dissoute, le lait obtenu est envoyé à travers un tamis qui retient les gros morceaux de chaux.

Décoction.

(3e *jour.*) — Dans l'appareil mélangeur d'une contenance de 6,000 litres, on met 3,000 litres d'eau et on y ajoute, par le trou d'homme, le lait de chaux provenant des 40 kilogrammes de chaux. On met l'agitateur en mouvement pour bien mélanger le tout et on jette peu à peu dans l'appareil la masse provenant de l'oxydation dans les 5 cylindres. Le phénol et le sel se dissolvent, à l'exclusion du violet, de l'hydrate d'oxyde de cuivre et du plâtre. Quand on a agité quelques heures, la dissolution du sel est terminée et la décomposition du violet cuivrique est complète. On reconnaît la fin de l'opération en enfonçant un bâton jusqu'au fond de l'appareil; si on rencontre une résistance due à de gros morceaux, c'est qu'une partie de la masse est encore inattaquée; dans le cas contraire, la dissolution et la décomposition sont achevées et on peut arrêter l'agitateur. On abandonne la masse au repos toute la nuit; il se dépose au fond un résidu à l'état de boue; au-dessus reste le liquide salin. On peut alors, le lendemain, procéder facilement à la décantation.

(4e *jour*). — L'appareil porte deux robinets dont l'un est fixé directement sur la paroi à une hauteur telle que le dépôt boueux ne puisse jamais l'atteindre. Le second est placé sur le tampon du trou d'homme du fond de l'appareil. Quand on veut vider la chaudière et en filtrer le contenu, on ouvre le premier robinet; l'eau salée s'écoule et est reçue sur un grand filtre en laine. Cela fait, on met l'agitateur en marche et on ouvre le robinet inférieur; en dernier lieu, on débouche le trou d'homme. On lave alors la chaudière avec de l'eau et on enlève ainsi les dernières traces de matière. Le produit, bien égoutté sur filtre, est remis dans la chaudière avec 3,000 litres d'eau; là on agite quelque temps, on laisse déposer et on décante. Après filtration, on répète cette opéra-

tion encore une fois. Enfin on laisse le produit sur filtre toute la nuit pour lui permettre de s'égoutter complètement.

Sulfuration.

(5e *jour.*) — La chaudière à sulfuration est construite et disposée comme la précédente; on y met 3,000 litres d'eau; puis on y verse le produit qui se présente sous forme de fins grumeaux noirs. On ferme le couvercle, on met l'agitateur en marche et on fait arriver dans l'appareil un courant d'acide sulfhydrique, produit au moyen de charrées et d'acide chlorhydrique et lavé à l'eau. Au bout de 3 heures, la masse est sulfurée, tout le cuivre est transformé en CuS; il sera dès lors possible de séparer la base du violet, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique, du sulfure de cuivre, qui ne l'est pas. On reconnaît que l'opération est bien terminée en prenant une tâte et la mettant dans un tube à essai; on l'agite énergiquement et on sent s'il y a de l'hydrogène sulfuré non absorbé. On débouche alors le trou d'homme, on arrête l'agitateur et on laisse reposer quelque temps le contenu de la chaudière. Alors, on décante et on filtre sur un filtre en laine placé à côté de l'appareil. On obtient ainsi une pâte dorée composée de sulfure de cuivre et de base du violet, qu'on laisse égoutter toute la nuit.

Séparation de la matière colorante du sulfure de cuivre.

(6e *jour.*) — Dans une cuve en bois de 3,000 litres, munie d'un agitateur, on met 1,500 litres d'eau et on y verse, en agitant le produit sulfuré. On ajoute alors 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Baumé. On chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes au moyen d'un barboteur de vapeur. La plus grande partie du violet se dissout. On laisse reposer, et, au moyen d'un siphon, on fait couler le liquide sur un filtre en laine placé au-dessus d'une barque en tôle. On épuise ainsi encore 3 fois le résidu; la première fois, avec 800 litres d'eau et 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique; la deuxième et la troisième, avec 500 litres d'eau et 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Après chaque épuisement, on envoie le bain sur un filtre et on reçoit la liqueur dans la barque en tôle placée au-dessous.

Obtention du violet brut.

Le résidu est perdu. Les liqueurs filtrées sont réunies, et on leur ajoute, en agitant, une solution concentrée et préalablement filtrée de sel de cuisine; le violet se précipite. Il faut verser de la solution de sel jusqu'à ce qu'une feuille de papier à filtrer trempée dans la solution ne s'y colore plus, ce qui prouve qu'il n'y a plus de matière colorante dissoute. Le violet tombe au fond et se rassemble en une pâte, à consistance goudronneuse, brillante et couleur cantharide.

(7e *jour.*) — Avant que la solution salée qui surnage le violet soit refroidie, on la fait couler par un robinet placé à hauteur de la surface de la matière colorante. Quand tout le liquide a disparu, on ramasse le violet, on le met dans des seaux en tôle, et on va le jeter dans la cuve à purification, remplie d'eau, dans laquelle il se dissout.

Purification du violet.

La cuve à purification a une contenance de 3,000 litres. On y met 2,000 litres d'eau qu'on porte à l'ébullition avant d'y jeter le violet. La matière colorante se dissout rapidement. Seule, une certaine quantité d'un produit résineux ne se dissout pas. On laisse reposer, puis, au moyen d'un siphon, on fait couler le liquide bleu sur deux doubles filtres et, de là, il tombe dans une barque en tôle placée au-dessous. Le résidu de la cuve est encore traité une fois par une quantité convenable d'eau bouillante. Ce deuxième extrait ne contient que de la matière colorante pure; le premier, au contraire, est toujours mélangé d'un peu de sel, ce qui fait qu'il est moins riche que l'autre.

Finalement, la résine qui reste dans la cuve est mise de côté et elle sera soumise plus tard à un nouvel épuisement ; mais on la réunira pour cela aux résidus provenant de plusieurs autres opérations. On réunit ordinairement ainsi les résines de 12 à 15 opérations.

Quant aux liqueurs filtrées, elles sont rassemblées et précipitées par l'eau salée.

(8e *jour.*) — Le violet pur tombe au fond de la barque sous forme de masse résineuse ; on décante, comme il a été décrit plus haut l'eau salée, et quand tout le liquide s'est écoulé, on jette le violet dans une bassine en cuivre qui servira de plaque sécheuse. On fait arriver de la vapeur dans la double enveloppe ; la masse mordorée fond en fumant légèrement. Pour ne pas s'exposer à chauffer trop énergiquement le produit, il faut se contenter de prendre de la vapeur à 1 atmosphère 5 de pression. Pendant la dessiccation, on brasse la masse au moyen d'un agitateur en bois. Au bout de 6 heures, le violet commence à s'attacher à l'agitateur. Quand on retire celui-ci de la masse, s'il se forme à la surface du produit une pellicule ridée, c'est là l'indice de la fin de l'opération. On arrête la vapeur et, au moyen de cuillères en cuivre, on dépose le violet sur des plaques de zinc, où il refroidit.

(9e, 10e et 11e *jour.*) — Le lendemain le violet est refroidi, on le détache des plaques et on le recueille sur la plaque sécheuse qui a servi la veille et qui est aussi refroidie. Pour détacher le violet, on se sert d'un marteau en bois ; s'il reste un peu de produit sur la plaque, on l'en sépare au moyen d'un racloir en fer. Les morceaux de violet concassés sont alors portés au moulin. Il en sort une poudre vert mousse que l'on étale sur 40 plaques de 0mq 35 ; la surface totale occupée est donc de 15mq . Les plaques sont disposées dans une étuve chauffée à 60° à la vapeur. La dessiccation continue le 10e et le 11e jour.

(12e *jour.*) — La dessiccation terminée, les plaques sont enlevées de l'étuve et portées dans une pièce froide et sèche où le violet refroidit. Alors on le moud une seconde fois.

Le rendement en violet (1) moulu est de 86 kilogrammes.

On fait un essai de teinture du produit pour le comparer au type et on le mélange alors avec la quantité nécessaire de *violet benzylé* pour en faire la marque de *violet méthyle* 3 *B*. En mélangeant de nouveau celle-ci avec du violet benzylé, on obtient le *violet* 4 *B* et le *violet* 5 *B*.

Qualités que doivent présenter les matières premières. — On emploie pour préparer le violet, une *diméthylaniline* contenant de la monométhylaniline, c'est-à-dire la base telle qu'on l'obtient par méthylation d'aniline au moyen d'acide chlorhydrique et d'esprit de bois sans fractionner ensuite.

Le *sel de cuisine* doit être bien desséché et moulu.

Le *sulfate de cuivre* est du sulfate cristallisé moulu.

Le *phénol* (acide carbolique) n'a pas besoin d'être complètement pur ; il suffit d'employer un phénol dont 80 volumes pour 100 passent à la distillation en 10°. Voici, par exemple, les résultats donnés à la distillation par un phénol employé dans une oxydation de violet :

Eau	3	volumes pour 100
180°	8	—
181	9	—
182	10	—
184	15	—
185	28	—
186	55	—
187	68	—

(1) Le violet méthyle préparé de cette façon constitue un mélange de tétra- et de pentaméthylpararosaniline.

188	77	—
189	82	—
190	86	—
191	88	—
192	90	—
195	93	—
200	97	—

Avant de se servir du phénol, on employait, pour la préparation du violet méthyle, un procédé qui fut en usage, jusque vers 1884, dans presque toutes les fabriques. Nous allons dire quelques mots de cette partie de l'ancienne fabrication, qui diffère un peu de la méthode que nous venons de décrire.

L'oxydation s'opérait par addition de chlorate de potasse au sel de cuivre. Ce procédé présente un avantage : l'eau salée concentrée qui a servi à précipiter le produit de l'oxydation, recueillie par filtration, peut ensuite servir à précipiter le violet brut et ne se trouve pas perdue, comme cela arrive dans le procédé au phénol.

Les appareils nécessaires pour l'application de cette méthode sont les mêmes que pour celle au phénol.

Ancienne méthode d'oxydation. — Le cylindre à oxydation est d'abord chargé avec 200 kilogrammes de sel et 3 kilogrammes de chlorate de potasse. Les deux sels doivent être à l'état fin et sec. On mélange pendant 10 minutes, on ajoute 20 kilogrammes de diméthylaniline et on fait encore tourner l'agitateur pendant 10 minutes. On fait arriver, pendant ce temps de la vapeur dans l'eau qui remplit la double enveloppe. Quand l'eau bout, on arrête l'arrivée de vapeur. La masse saline huileuse atteint ainsi une température d'environ 30°; on ajoute une solution de 6 kilogrammes de chlorure de cuivre dans environ 5 litres d'eau bouillante et la température s'élève rapidement à 50°. Enfin au bout de 10 minutes, la température de la masse arrive à 55-60° et on la maintient pendant environ 4 heures. Voici, par exemple, les diverses phases par lesquelles passe la température pendant une oxydation :

9 heures	55	degrés.
9 heures 20 minutes	60	—
10 heures	60	—
11 heures	58	—
12 heures	58	—
1 heure	61	—
2 heures	45	—
2 heures 30 minutes	44	—

Au début de l'oxydation, la masse est fluide ; plus tard, elle devient pâteuse ; cette pâte est constituée par le mélange de violet et de sel ; le produit devient ensuite sablonneux quand le violet s'est peu à peu séparé du sel : c'est là l'indice de la fin de la réaction.

Diméthylaniline.	Sel.	Chlorure de cuivre.	Chlorate de potasse.
20	200	6	3
20	200	6	3
20	200	6	3
20	200	6	3
20	200	6	3
100	1000	30	15

Les autres opérations, précipitation par le sel, sulfuration obtention du violet brut et du violet pur, s'exécutent comme il a été décrit plus haut.

Le rendement moyen pour 100 kilogrammes de diméthylaniline est de 75 kilogrammes de violet.

SUR LA FABRICATION DES ORANGÉS AZOIQUES

Par le docteur OTTO MUHLHAUSER.

(*Dingler's Polyt. Journ.*, t. 264, p. 181 et 238.)

Pour faciliter la description de cette fabrication, nous la ferons précéder d'un court historique des matières colorantes azoïques jusqu'à l'époque de la découverte des orangés de naphtol.

L'azobenzide, ou azobenzol comme on l'appelle aujourd'hui, qui fut découvert en 1834 par Mitscherlich en distillant de la nitrobenzine avec de la potasse alcoolique, fut le premier corps dans lequel on reconnut l'existence du groupe caractéristique

$$— Az = Az —.$$

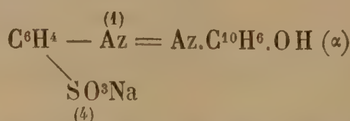
Le représentant d'une autre nouvelle classe de corps, contenant aussi ce groupement fut découvert en 1858 par Peter Griess ; ce chimiste, généralisant la réaction de Piria et l'étendant à l'aniline et à d'autres amines aromatiques, reconnut la formation d'une classe de corps azotés qu'il appela combinaisons diazoïques. Cette classe de corps, qui, il y a dix ans, n'offrait encore qu'un intérêt théorique, a pris, dans l'industrie, une énorme importance, depuis que Griess a montré qu'ils étaient susceptibles de se combiner aux amines et aux phénols.

Au commencement de 1860 on ne connaissait que deux membres de cette série de produits à nature colorante : c'étaient le *jaune d'aniline* mis dans le commerce par *Simpsom*, *Maule* et *Nicholson*, et le *brun de Manchester* fabriqué par *Robert Dale et Ce*. Les recherches entreprises par Caro, en commun avec Griess, et par Griess en collaboration avec Martius, montrèrent que le principe colorant de ces produits était, dans un cas, l'amidoazobenzol, et, dans l'autre, le triamidoazobenzol. Le fait que des amines aromatiques peuvent se combiner avec des dérivés diazoïques conduisit Griess à étendre la réaction à d'autres corps. Il obtint la combinaison hydroxylée correspondant à l'amidoazobenzol par l'action de carbonate de baryte sur un sel du diazobenzol, et aussi par fusion de l'acide azobenzolsulfoné avec de la potasse. Kékulé et Hidegh préparèrent le même corps en suivant un procédé analogue à celui qui sert à former l'amidoazobenzol ; ils montrèrent que l'azotate de diazobenzol se combine avec le phénol sous forme de phénate de potasse pour donner l'oxyazobenzol. Cette réaction généralisée par Griess donna naissance à l'industrie des matières colorantes azoïques grâce à H. Caro et O. N. Witt qui surent la rendre pratique. La chrysoïdine fut découverte en janvier 1876 simultanément par Caro et par Witt. Caro l'obtint au moyen de diazoamidobenzol et de phénylènediamine. Witt, au contraire, la prépara en combinant le chlorure de diazobenzol avec de la phénylènediamine. Ce dernier employait donc la méthode qui est devenue la base de la fabrication des couleurs azoïques et il en montra immédiatement la généralité en substituant un phénol à l'amine. En janvier 1877, il combina l'acide diazobenzolsulfoné au phénol et il obtint une matière colorante jaune, le dérivé sulfoné de l'oxyazobenzol : la *Tropéoline* Y.

La réaction de Kékulé-Hidegh entrait définitivement dans la pratique. A la même époque, Caro, Witt et Roussin découvraient les acides sulfonés de l'α et du β-naphtolazobenzol, et cette découverte conduisit immédiatement à la fabrication des matières colorantes désignées sous les noms d'orangés ou de tropéolines.

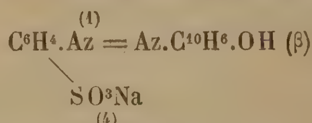
Les orangés les plus importants, qu'on rencontre le plus souvent dans le commerce, sont les suivants :

1. Matière colorante dérivée de l'acide diazoparabenzolsulfoné et de l'α-naphtol, qui a la composition suivante :



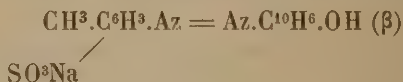
On la désigne sous les noms d'orangé I, orangé de naphtol n° 1, ou tropéoline OOO n° II.

2. Matière colorante dérivée de l'acide diazoparabenzolsulfoné et du β-naphtol :



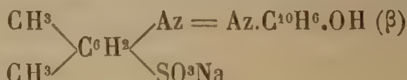
Orangé II, orangé de naphtol n° 2, tropéoline OOO n° 1.

3. Matière colorante dérivée d'un mélange d'acides diazoortho et diazoparatoluolsulfonés et de β-naphtol :



Orangé R.

4. Matière colorante dérivée d'acide diazoxylènesulfoné et de β-naphtol :



C'est l'orangé RR.

La préparation de ces matières colorantes dépend, dans tous les cas, de la fabrication des amines sulfonées. Nous allons donc d'abord décrire celle-ci :

Fabrication des acides sulfonés de l'aniline et de ses dérivés.

La sulfoconjugaison de l'aniline et de ses dérivés s'effectue en grand d'après deux méthodes : ou bien on dissout l'amine, dans une marmite en fonte, dans de l'acide sulfurique fumant, et on sulfoconjugue le sulfate de l'amine ainsi formé en le chauffant de 100 à 110°, c'est-à-dire à une température modérée, avec l'excès d'acide sulfurique employé, ou bien on prépare le sulfate acide de l'amine et on le chauffe à une température suffisamment élevée. La première méthode s'emploie avec avantage pour la sulfoconjugaison de la xylidine. Pour la sulfoconjugaison de l'aniline et de la toluidine, on a aujourd'hui abandonné ce procédé, et on lui préfère le second qui s'emploie aussi dans certains cas pour la sulfoconjugaison de l'anisidine, de l'α et de la β-naphtylamine.

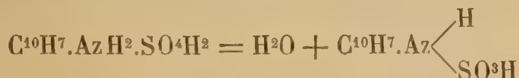
Si c'est la seconde méthode qu'on veut mettre en pratique, on arrive, dans tous les cas, à de bons rendements, en observant les conditions suivantes : 1° préparation d'un mélange intime d'environ molécules égales d'amine et d'acide sulfurique, avec un excès d'amine; 2° donner aux gâteaux qu'on dispose dans des cuvettes et qu'on introduit dans un four à moufle, une épaisseur telle que la masse puisse être chauffée régulièrement; 3° maintenir dans le four une température régulière pas trop haute, mais pas trop basse, de 200 à 230°, suivant la nature de l'amine.

En respectant ces conditions, qui sont essentielles, et en donnant des soins convenables au reste de l'opération, on arrive toujours à obtenir une quantité de produit correspondant, à peu de choses près, au rendement théorique. Si on n'observe pas la première condition, c'est-à-dire si on emploie un excès d'acide sulfurique, la masse charbonne et la gravité de cet accident est précisément proportionnelle à l'excès d'acide sulfurique employé. Dans ce cas, l'acide sulfanilique est toujours mélangé d'une matière colorante bleue et, quand on dissout l'acide dans un alcali, il se produit une coloration rouge vineux

La non-observation de la deuxième condition, c'est-à-dire l'emploi de gâteaux trop épais, soustrait une partie de la masse à l'action de la chaleur. Il se forme, dans ce cas, à l'intérieur des gâteaux un noyau de sulfate de l'amine qui ne réagit pas et, en définitive, la sulfoconjugaison est incomplète. Si on néglige la troisième condition, si, par exemple, la température n'est pas assez élevée, la sulfoconjugaison n'est pas complète; si, au contraire, la température est trop haute, la masse charbonne en partie; dans tous les cas le rendement se trouve plus ou moins affaibli.

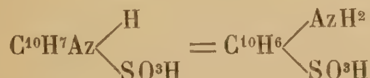
Le sulfate d'aniline commence à perdre de l'eau vers 190° et, au fur et à mesure que la température s'élève, la masse s'épaissit de plus en plus. Dans tous les cas, il semble qu'il se forme d'abord une sulfamide qui se transforme ensuite en l'amine sulfonée. Par exemple, la sulfoconjugaison de la naphtylamine se passerait de la manière suivante :

I.



$$C^{10}H^7.AzH^2.SO^4H^2 = H^2O + C^{10}H^7.Az\begin{cases}H\\SO^3H\end{cases}$$

II.



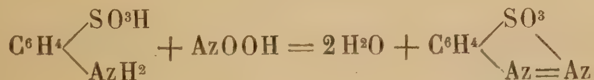
$$C^{10}H^7Az\begin{cases}H\\SO^3H\end{cases} = C^{10}H^6\begin{cases}AzH^2\\SO^3H\end{cases}$$

Analyse quantitative des matières premières.

Les matières premières de la fabrication des orangés, qu'il est nécessaire de titrer au préalable, sont : les amines sulfonées (acide sulfanilique, acide toluidinesulfoné et acide xylidinesulfoné), la soude caustique, l'acide sulfurique et le nitrite de soude.

Pour les naphtols, qu'on rencontre dans le commerce à un état très pur, un essai qualitatif suffit.

Titrage de l'acide sulfanilique. — Un bon acide sulfanilique doit se dissoudre dans l'eau alcaline avec une couleur claire, et il ne doit donner que peu ou point de résidu. Comme l'acide sulfanilique traité par le nitrite de soude en présence d'un excès d'acide chlorhydrique se comporte exactement comme l'indique l'équation :



$$C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\AzH^2\end{cases} + AzOOH = 2H^2O + C^6H^4\begin{cases}SO^3\diagdown\\Az = Az\end{cases}$$

on peut fonder sur cette équation une analyse volumétrique de l'acide sulfanilique au moyen du nitrite de soude.

Dans l'application de cette méthode, il faut avant tout se débarrasser du sulfate d'aniline qui accompagne encore l'acide sulfanilique. Dans ce but, on traite ce dernier par un excès d'alcali; l'acide se dissout et on entraîne l'aniline mise en liberté par un courant de vapeur d'eau; on obtient ainsi une liqueur que l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on peut y titrer l'acide sulfanilique au moyen d'une solution normale de nitrite de soude. La fin de la réaction se reconnaît facilement au moyen d'un papier réactif à l'iodure de potassium qui indique que l'acide nitreux ne s'absorbe plus. 1 centimètre cube de la solution normale de nitrite correspond à 0 gr. 173 d'acide sulfanilique.

Liqueurs titrées. — 1° Solution normale de nitrite qu'on obtient en dissolvant 69 gr. de nitrite de soude desséché à 100°, dans un litre d'eau; 2° solution normale de soude caustique; 3° acide chlorhydrique normal.

Exemple : on prend un échantillon moyen de l'acide sulfanilique à essayer; on en met 5 grammes dans un petit ballon et on traite par 150 centimètres cubes d'eau bouillante et 30 centimètres cubes de la solution normale de soude. On fait bouillir environ 10 minutes. La solution, légèrement alcaline, se trouve ainsi débarrassée de l'aniline par l'ébullition; on l'amène à un volume de 250 centimètres cubes; on mélange bien et on filtre. De la liqueur filtrée, on prend 50 centimètres cubes que l'on met dans un verre de

bohême et qu'on acidule avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. Alors on verse goutte à goutte dans la solution la liqueur normale de nitrite jusqu'à ce qu'une goutte prise avec une baguette de verre, et déposée sur un morceau de papier ioduré, montre la formation d'iodure d'amidon. Supposons qu'on ait employé 5cc,6 de la solution de nitrite; l'acide sulfanilique essayé est à 96.9 pour 100.

On dose de la même façon l'acide sulfotoluidique et l'acide sulfoxylidique. 1 centimètre cube de solution normale de nitrite correspond à 0 gr. 187 d'acide sulfotoluidique et 0 gr. 201 d'acide sulfoxylidique.

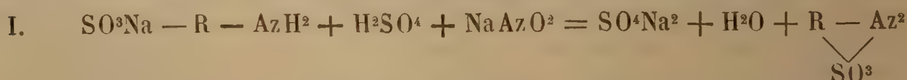
Essai des naphtols. — L'α et le β-naphtol se trouvent dans le commerce sous forme de masses blanches à texture cristalline lamelleuse, dont la qualité laisse rarement à désirer. Pour l'essai des naphtols, on s'assure avant tout de leur point de fusion de leur solubilité dans les alcalis étendus. Le petit résidu qui se produit est lavé complètement, puis séché et pesé.

Titrage du nitrite. — Le nitrite du commerce se présente, la plupart du temps, sous forme de cristaux durs, blancs ou légèrement colorés en jaune. Il contient, ordinairement, de 95 à 98 pour 100 de $NaAzO^2$. De temps en temps, il est bon de s'assurer de la richesse du nitrite qui sert aux diazotations, parce qu'il s'hydrate à l'air et son titre varie. On dose la teneur en nitrite au moyen d'une solution au 1/10 normale de sulfanilate de soude que l'on prépare en dissolvant 19 gr. 5 de sulfanilate séché à 110° dans 1 litre d'eau.

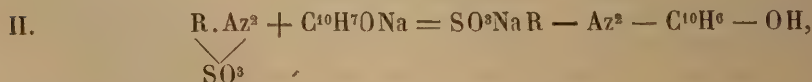
Cette solution au 1/10 normale correspond à 0 gr. 0069 $NaAzO^2$. En outre, il faut aussi une solution normale d'acide chlorhydrique. Pour faire l'analyse du nitrite, on prend 69 grammes d'un échantillon moyen et on les dissout dans 1 litre d'eau. On prend 100 centimètres cubes de cette solution et on les amène à 1 litre. On voit alors combien il faut de centimètres cubes de cette solution de nitrite pour décomposer un mélange de 20 centimètres cubes de solution au 1/10 normale de sulfanilate de soude et de 5 centimètres cubes de solution chlorhydrique normale; du nombre de centimètres cubes employés on déduit la richesse du nitrite.

Fabrication des orangés.

Dans la préparation en grand des orangés de naphtol, on cherche autant que possible à se rapprocher des conditions théoriques ; on prépare d'abord un corps diazoïque en faisant réagir le sel de soude de l'amine sulfonée, de l'acide sulfurique et du nitrite; puis on combine ce dérivé diazoïque avec une molécule de naphtolate de sodium; on opère de telle façon, qu'aucune de ces substances ne se trouve en excès, c'est-à-dire de façon que la réaction soit aussi conforme que possible aux équations suivantes :

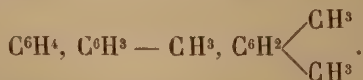


I. $$SO^3Na - R - AzH^2 + H^2SO^4 + NaAzO^2 = SO^4Na^2 + H^2O + R\underset{SO^3}{\diagdown\!\diagup}Az^2$$



II. $$R.Az^2\,(\text{—}SO^3\text{—}) + C^{10}H^7ONa = SO^3NaR - Az^2 - C^{10}H^6 - OH,$$

équations, où R désigne les radicaux



$$C^6H^4,\ C^6H^3 - CH^3,\ C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}.$$

Il est impossible d'obtenir les résultats quantitatifs indiqués par ces équations; l'un ou l'autre des corps en réaction se trouve toujours en excès; il nous faut donc indiquer quelle influence peut exercer sur le cours de l'opération et sur le rendement en matière colorante la présence en excès de telle ou telle des matières premières et comment on peut, au besoin, y remédier.

Quand on copule la combinaison diazoïque avec le naphtol, il est bon d'avoir un excès de la première; l'excès de naphtol est nuisible parce qu'il est ensuite difficile de s'en débarrasser; il reste mélangé à la matière colorante dont il ternit la nuance et dont il diminue le pouvoir colorant. On évite cela en mettant en réaction un petit excès d'acide sulfanilique ou, ce qui revient au même, en employant seulement 99 pour 100 de la quantité du naphtol indiquée par la théorie. En employant ce petit excès en combinaison diazoïque, on est alors plus sûr que tout le naphtol entre en réaction. Un excès de diazo ne pourrait, dans tous les cas, pas nuire. Il se décomposerait rapidement après la réaction.

Un autre point important de la fabrication des orangés de naphtol est celui-ci : il faut éviter un excès d'acide. Il est nécessaire, dans tous les cas, d'employer environ 3 pour 100 d'alcali de plus qu'il n'en faut pour la neutralisation de l'acide employé. Un trop grand excès de soude peut du reste nuire aussi parce qu'il empêche une précipitation complète de la matière colorante : une partie de celle-ci reste en solution à l'état de sel bibasique.

Un excès d'acide est nuisible par ce fait qu'il précipite du naphtol et celui-ci se mélange à la matière colorante en donnant lieu aux inconvénients donnés plus haut; en outre, ce naphtol échappe à la réaction; ne se combine pas, d'où résulte une diminution du rendement en colorant. Un excès de nitrite n'offre pas d'inconvénient tant que la réaction est alcaline; au contraire un excès de nitrite et d'acide est doublement préjudiciable.

La matière colorante s'obtient directement si elle se précipite immédiatement à l'état cristallin; il ne reste plus alors qu'à filtrer. Si, au contraire, elle se dépose à l'état gélatineux, on la redissout et on la précipite alors à chaud par l'eau salée; elle se sépare ainsi, dans tous les cas, à l'état cristallin et on peut la filtrer. En tenant compte des conditions que nous avons indiquées, on obtient toujours un beau produit avec un rendement quantitatif.

Préparation de l'acide sulfanilique.

La préparation de l'acide sulfanilique s'effectue de préférence, comme il a été dit plus haut, en chauffant à haute température du sulfate d'aniline. Il faut, pour cette opération, le matériel suivant :

Une chaudière en fonte munie d'un agitateur et d'un réfrigérant en plomb destiné à condenser les vapeurs d'aniline qui se dégagent par l'action de l'acide sulfurique sur l'aniline.

Pour la transformation du sulfate acide en acide sulfanilique, deux fours à moufle dans lesquels on mettra les moulots remplis de sulfate. Chacun des fours consiste en une chambre basse; sur un des côtés courts est pratiquée une ouverture qu'on ferme avec une porte en fonte; la sole repose sur une voûte léchée directement par la flamme du foyer. L'autre côté court et les longs côtés sont chauffés par les gaz chauds. Sur le côté où se trouve la porte, est placée une ouverture pour le thermomètre et débouche un tube abducteur qui emmène à la cheminée les vapeurs dégagées. Le four a ordinairement 1 mètre environ de long et de large sur 50 centimètres de hauteur.

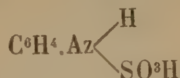
Pour introduire le sulfate d'aniline dans le four, on se sert de moulots en tôle reposant sur des patins, ayant 75 centimètres de long et de large sur 25 centimètres de hauteur. Ces patins ont un double but : d'abord ils permettent de manier facilement les moulots malgré leur poids considérable; ensuite ils facilitent une égale répartition de la chaleur dans la matière, ce qui ne pourrait avoir lieu si les récipients reposaient directement sur la sole du four; il faut 6 moulots.

Pour préparer le sulfate acide d'aniline, on met d'abord dans la marmite en fonte 49 kilogrammes d'acide sulfurique 66° Baumé. Puis on y fait couler par le réfrigérant, en filets minces, 46 kil. 5 d'aniline pour bleu dans l'espace de 20 minutes.

La combinaison s'opère avec dégagement de chaleur; mais les vapeurs d'aniline se

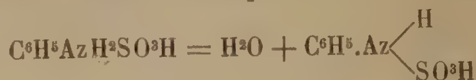
condensent dans le réfrigérant en plomb. Quand tout l'alcaloïde a été versé, on enlève le couvercle de l'appareil, et on en répartit également le contenu dans 3 moulots. Alors on porte la température dans les deux fours à moufles de 220 à 230°.

Quand cette température est atteinte, on introduit rapidement dans chaque four un moulot et on ferme les portes. Le sulfate fond ; la réaction commence à 195° ; il se produit d'abord, avec dégagement d'eau, la sulfamide

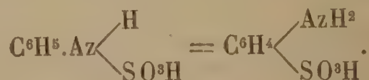


$$C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}H\\SO^3H\end{matrix}\right.$$

qui se transforme ensuite en acide sulfanilique



$$C^6H^5AzH^2SO^3H = H^2O + C^6H^5.Az\left\langle\begin{matrix}H\\SO^3H\end{matrix}\right.$$



$$C^6H^5.Az\left\langle\begin{matrix}H\\SO^3H\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SO^3H\end{matrix}\right. .$$

Au bout de 3 heures de chauffe de 220 à 230°, on ouvre les portes des fours et on retourne les moulots. Au bout de 3 nouvelles heures, la réaction est terminée, tout le sulfate est transformé en acide sulfoné. Pour s'assurer qu'il en est bien ainsi, on fend le gâteau avec un ciseau et on examine l'intérieur. Quand le produit est uniformément dur, on peut remplir les moulots et on charge de nouveau les fours. Quand les plaques sont refroidies, on concasse au marteau le produit qui a l'aspect d'une masse grisâtre, dure comme de la pierre.

Aniline.	Acide sulfurique.	Acide sulfanilique.
46.5	49	79.5
46.5	49	80
46.5	49	81.5

Fabrication de l'orangé II.

Pour la préparation de l'orangé II, il faut trois systèmes d'appareils : le premier sert à purifier l'acide sulfanilique et à le transformer en acide diazobenzolsulfoné ; le deuxième a pour objet la préparation d'une solution de naphtol et l'élimination de quelques impuretés ; le troisième est employé pour combiner les produits provenant des systèmes I et II et pour obtenir la matière colorante à l'état de pâte.

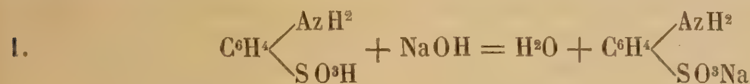
Le système I consiste en une chaudière en fonte de 800 litres, munie d'un large trou d'homme ; cette chaudière est en communication avec un filtre-presse à 6 plateaux qui retient la petite quantité de résidu abandonnée dans la chaudière par la solution de sulfanilate ; la liqueur qui arrive du filtre-presse tombe dans une cuve en bois de 800 litres placée sur une bascule. Là on pèse et on prend la densité de la solution et celle-ci est ensuite envoyée dans la cuve à diazotation. Ces cuves à diazotation ont une contenance de 800 litres et possèdent un agitateur. Toutes les parties qui peuvent se trouver en contact avec le liquide sont en bois. Au-dessus des cuves est un petit tonneau à nitrite de 250 litres où s'effectue la dissolution du nitrite.

Le système II consiste en une chaudière en fonte munie d'une large ouverture et en communication avec un filtre-presse à 6 plateaux, placé au-dessus. Cette chaudière, qui a une contenance de 800 litres, sert à la préparation de la solution alcaline de naphtol que l'on envoie, à sa sortie du filtre-presse, dans la cuve à préparation de la matière colorante.

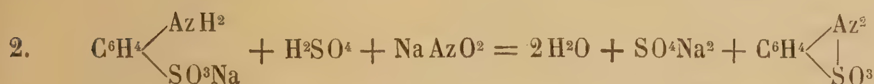
Le système III sert à effectuer le mélange de la solution de naphtol et de l'acide diazobenzolsulfoné ; la cuve employée à cet usage a une contenance de 4,000 litres. Elle possède un agitateur à rotation rapide pour permettre un mélange intime des matières. Elle

communique par le fond avec un monte-jus, relié par lui-même à deux filtres-presses à 18 plateaux. Le monte-jus peut contenir 2,000 litres.

Le système I sert à effectuer les réactions exprimées par les équations 1 et 2, le système II celle de l'équation 3, enfin le système III celle de l'équation 4.

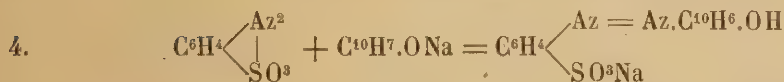


1. $$C^6H^4\left\langle{AzH^2 \atop SO^3H}\right. + NaOH = H^2O + C^6H^4\left\langle{AzH^2 \atop SO^3Na}\right.$$



2. $$C^6H^4\left\langle{AzH^2 \atop SO^3Na}\right. + H^2SO^4 + NaAzO^2 = 2H^2O + SO^4Na^2 + C^6H^4\left\langle{Az^2 \atop SO^3}\right|$$

3. $$C^{10}H^7.OH + NaOH = H^2O + C^{10}H^7ONa$$



4. $$C^6H^4\left\langle{Az^2 \atop SO^3}\right| + C^{10}H^7.ONa = C^6H^4\left\langle{Az = Az.C^{10}H^6.OH \atop SO^3Na}\right.$$

Les solutions destinées à servir à la production de la matière colorante seront, si leur préparation doit s'effectuer à chaud, préparées la veille; on évite ainsi pour la diazotation et la copulation une trop grande dépense de glace. De même, on précipite l'acide sulfanilique de sa solution par l'acide sulfurique un jour plus tôt; car lorsque la décomposition a lieu à chaud, le précipité se forme à l'état finement divisé et c'est seulement sous cet état que l'acide sulfanilique convient bien à la diazotation.

Dans la chaudière en fonte à dissolution de l'acide sulfanilique, on verse d'abord une solution de 26 kilogrammes de soude caustique dans 400 litres d'eau bouillante. A cette solution de soude on ajoute alors, dans l'espace de 20 minutes, 100 kilogrammes d'acide sulfanilique en morceaux. On s'assure que la liqueur a une réaction alcaline au moyen d'un papier de Lakmus, et d'un autre côté on observe le moment où tout l'acide sulfanilique est dissous en tâtant le fond avec un bâton. Quand il en est ainsi, on fait bouillir encore pendant 20 minutes en faisant arriver de la vapeur, pour que celle-ci entraîne le peu d'aniline qui peut encore se trouver dans le liquide. Alors on arrête l'arrivée de vapeur, on ferme la chaudière, on ouvre le robinet d'air comprimé et on chasse le tout dans le filtre-presse.

La liqueur filtrée s'écoule dans la cuve placée sur la bascule. On pèse et aussitôt on analyse, ce qui demande environ 5 minutes.

Le poids du liquide est, par exemple, de 560 kilogrammes, son poids spécifique est 1.095; pour saturer 10 centimètres cubes de la solution il faut $11^{cc},15$ de la solution normale de nitrite.

Si on applique le calcul à ces données, on trouve une teneur de 98 kil. 7 de $C^6H^4.AzH^2.SO^3H$; il faudra donc pour diazoter 41 kil. 3 de nitrite à 95 pour 100 $NaAzO^2$ et on copulera avec 82 kil. 1 de β-naphtol. On prend toujours en acide sulfurique la quantité correspondant à 100 kilogrammes d'acide sulfanilique pur; il en est de même pour la soude employée à la neutralisation. Ainsi, que la teneur en acide sulfanilique soit grande ou petite, on emploiera 64 kilogrammes d'acide sulfurique pour la précipitation et 30 kilogrammes de soude pour la dissolution de la quantité de naphtol indiquée par le calcul.

Quand le titrage de la solution de sulfanilate de soude est terminé, on la fait passer au moyen d'un siphon dans la cuve à diazotation et on la précipite immédiatement, encore chaude, au moyen de 64 kilogrammes d'acide sulfurique concentré (1) que l'on verse lentement et en agitant. On prépare, d'autre part, la solution de nitrite nécessaire à la diazotation en dissolvant 41 kil. 3 de nitrite dans 200 litres d'eau.

Le même jour, on prépare aussi la solution de naphtol en versant 82 kil. 1 de β-naphtol

(1) On peut aussi remplacer l'acide sulfurique par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique.

dans la chaudière en fonte où on a dissous d'avance 30 kilogrammes de soude dans 400 litres d'eau bouillante. On laisse refroidir complètement toute la nuit; le lendemain la solution est envoyée au filtre-presse et on la reçoit dans la cuve à préparation de la matière colorante.

Diazotation. — Dans la cuve à diazotation se trouve la liqueur d'où on a précipité la veille l'acide sulfanilique. On ajoute de la glace jusqu'à ce que la température soit tombée à 4°. Alors on met l'agitateur en mouvement et on fait couler, dans l'espace de 10 à 15 minutes, la solution de nitrite, de telle façon qu'on puisse, en ajoutant de la glace, empêcher la température de s'élever au-dessus de 10°.

Vers la fin de l'opération, on prend une tâte et on en verse une goutte sur du papier ioduré. Sitôt qu'on aperçoit la couleur bleue caractéristique, on arrête l'écoulement de nitrite. On continue d'agiter pendant 5 minutes et la liqueur doit alors fournir encore faiblement la réaction du nitrite.

Copulation. — Dans la solution de naphtol refroidie à 4° avec de la glace, on fait couler dans l'espace de 40 minutes, et en agitant, l'acide diazobenzolsulfoné, en veillant à ce que la température ne dépasse pas 12°. Quand le mélange est terminé, on s'assure que la masse possède une réaction légèrement alcaline, et on laisse l'agitateur tourner encore pendant environ 1 heure pour provoquer une précipitation complète de l'orangé.

Obtention de la matière colorante. — Le précipité forme des aiguilles dorées et soyeuses. On laisse tomber le tout dans le monte-jus et on envoie aux filtres-presses par l'air comprimé. L'eau mère qui en sort est à peine colorée en jaune. Il est superflu de chercher à en retirer le peu de matière colorante qu'elle peut contenir. Les gâteaux retirés des filtres sont répartis sur des plaques en zinc où on les découpe en petits morceaux. Finalement on les porte à l'étuve où on les dessèche pendant 4 à 5 jours à une température de 60 à 70°. Le produit est alors moulu dans un broyeur à boulets. Le rendement moyen est de 200 kilogrammes. Le tableau suivant montre les résultats obtenus dans plusieurs opérations.

ACIDE sulfanilique.	SOUDE.	TENEUR pour 100.	SO^4H^2.	NITRITE à 95 pour 100.	β-NAPHTOL.	SOUDE.	RENDEMENT.
100	26	98.7	64	41.3	82.1	30	201
100	26	97.0	64	40.6	80.7	30	194
100	26	96.5	64	40.4	80.3	30	195

Fabrication de l'orangé I.

Les appareils nécessaires pour la préparation de l'orangé I sont les mêmes que pour celle de l'orangé II. On emploie également les mêmes produits : on remplace simplement le β-naphtol par l'α-naphtol.

Préparation de la combinaison diazoïque. — La solution de sulfanilate de soude s'obtient au moyen de 100 kilogrammes d'acide sulfanilique, 26 kilogrammes de soude caustique et 400 litres d'eau. On fait bouillir 20 minutes et on envoie au filtre-presse. On reçoit la solution bouillante dans une cuve posée sur une bascule. Là, on pèse, on prend la densité et on analyse; puis on envoie le liquide dans la cuve à diazotation.

On prend pour la diazotation et la copulation les quantités de nitrite et d'α-naphtol résultant du calcul fondé sur l'analyse. Mais les proportions d'acide sulfurique et de soude sont invariablement toujours les mêmes : on prendra, dans tous les cas, 64 kilogrammes d'acide sulfurique 66° Baumé, 26 kilogrammes de soude pour dissoudre l'acide sulfanilique et 30 kilogrammes de soude pour dissoudre le naphtol. Ces proportions

d'acide sulfurique et de naphtol sont donc indépendantes de la richesse de l'acide sulfanilique; cette méthode offre cet avantage qu'on se soustrait aux conséquences d'une erreur de pesée, toujours possible, de l'ouvrier. On perd peut-être des matières premières, mais on y gagne de la régularité dans le travail.

Exemple: Le poids de la liqueur de sulfanilate filtrée est de 580 kilogrammes; la densité est 1.090. 10 centimètres cubes de la solution exigent pour se saturer 10cc35 de solution normale de nitrite. La teneur est donc de 95 kil. 3 de $C^6H^4AzH^2SO^3H$ qui exigent 39 kil. 9 de nitrite à 95 pour 100 $NaAzO^2$ et 79 kil. 3 d'α-naphtol.

La solution de sulfanilate traitée par 64 kilogrammes d'acide sulfurique est donc diazotée le lendemain avec une solution de 39 kil. 9 de nitrite dans 200 litres d'eau, comme il a été décrit pour l'orangé II.

On prépare la solution de naphtol en dissolvant 79 kil. 3 d'α-naphtol dans une solution de 30 kilogrammes de soude caustique dans 400 litres d'eau. La copulation et le traitement de la matière colorante s'exécutent du reste exactement comme plus haut. La matière colorante terminée constitue une poudre brun rouge.

ACIDE sulfanilique.	SOUDE.	TENEUR	SO^4H^2.	NITRITE à 95 pour 100.	α-NAPHTOL	SOUDE.	ORANGÉ I.
100	26	95.3	64	39.9	79.3	30	170
100	26	96.5	64	40.4	80.3	30	172
100	26	97.0	64	40.6	80.7	30	172

Traitement des eaux mères. — Les eaux mères qui s'écoulent des filtres-presses sont encore très colorées; on les reçoit dans une grande cuve et on précipite la matière colorante à chaud par du sel solide. On laisse refroidir et on filtre.

Pour purifier, on réunit les résidus de 10 opérations, on les dissout dans 2,000 litres d'eau; on filtre, et de la liqueur bouillante on précipite la matière colorante par une solution de sel de cuisine. La matière colorante ainsi obtenue ne teint pas en orangé pur, mais en rouge brun; elle est vendue dans le commerce, sous les noms de *brun acide* ou de *brun acide R*.

Fabrication de l'orangé R R.

La préparation de l'orangé 2 R ou orangé de xylidine comporte les opérations suivantes : préparation, au moyen de la métaxylidine, de xylidinesulfanate de soude, diazotation de l'acide sulfoxylidique, copulation de l'acide diazoxylènesulfoné avec une solution alcaline d'α-naphtol, et enfin traitement et obtention de la matière colorante.

Pour diazoter l'acide sulfoxylidique, dissoudre le β-naphtol et préparer la matière colorante, il faut le même matériel que pour la fabrication de l'orangé II. La préparation de l'acide sulfoxylidique exige les appareils suivants :

Une chaudière en fonte à double paroi; la double enveloppe peut communiquer, soit avec la conduite d'eau, soit avec la conduite de vapeur, de façon qu'on puisse aussi bien chauffer que refroidir. Le couvercle porte un trou d'homme, une tubulure pour l'arrivée d'air comprimé et une tubulure de vidange permettant d'envoyer le contenu de la chaudière dans la cuve où on traite par la chaux.

Cette dernière cuve peut contenir 3,000 litres, et elle est munie d'un agitateur.

2 monte-jus de 2,000 litres.
1 filtre-presse à 18 plateaux et 1 autre à 12 plateaux.
1 grande barque en tôle de 4,000 litres avec serpentin en cuivre.
1 petit réservoir de 1800 litres.
1 bascule portant une cuve de 800 litres.

Préparation de l'acide sulfoné. — Dans la chaudière en fonte à double enveloppe, munie d'un agitateur, on met 175 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 pour 100 d'anhydride. Dans l'acide, on verse, en agitant continuellement, 50 kilogrammes de métaxylidine; il faut avoir soin que la température ne dépasse pas 50°; pour cela on fait arriver de l'eau froide dans la double enveloppe. On obtient ainsi du sulfate de xylidine qui se trouve en présence d'un excès d'acide sulfurique.

On chauffe alors pendant 4 heures de 105 à 110°. On reconnaît que la sulfoconjugaison est terminée quand une tâte rendue alcaline et versée dans de l'eau s'y dissout sans trouble. A ce moment, on refroidit la masse, on ajuste le tuyau de vidange, on enlève le thermomètre, on ferme le couvercle et on fait arriver l'air comprimé; le produit qui n'est plus qu'un peu chaud est chassé dans la cuve à traitement à la chaux dans laquelle on a fait, au préalable, une solution de 64 kilogrammes de sulfate de soude dans 1000 litres d'eau. Pour éliminer l'acide sulfurique, on traite par un lait de chaux jusqu'à réaction légèrement alcaline. Ce lait de chaux a été préparé au moyen de 120 kilogrammes de chaux. On fait arriver de la vapeur dans la masse de façon à faire bouillir. Alors pour rendre le gypse cristallin. on ajoute 500 kilogrammes d'eau froide, en maintenant toujours l'agitateur en marche rapide. La température descend entre 60 et 85°. On fait couler le produit dans le monte-jus et on envoie au filtre-presse. La liqueur filtrée qui contient surtout du sulfoxylidate de soude et un peu de sel de chaux, est reçue dans une grande bassine en tôle. Les résidus retirés du filtre sont remis dans la cuve où on les épuise par 1000 litres d'eau bouillante, après quoi on filtre de nouveau.

Toutes les liqueurs filtrées réunies sont évaporées de façon à être ramenées à un volume d'environ 600 litres; alors on les verse dans un petit réservoir où on les traite par une quantité de carbonate de soude suffisante pour précipiter toute la chaux. Il en faut ordinairement environ 5 kilogrammes. On fait couler dans le monte-jus, on filtre au filtre-presse et on reçoit la liqueur dans la cuve posée sur la bascule.

Quand on a pesé, on prend la densité et on titre la solution. Le poids est, par exemple, de 590 kilogrammes, la densité est 1.084; 10 centimètres cubes de la solution exigent 7cc25 de la solution normale de nitrite. D'après cela, le calcul indique un rendement de 79 kil. 4 d'acide sulfoxylidique. Il faut donc, pour diazoter 28 kil. 6 de nitrite, et, pour copuler, 56 kil. 8 de β-naphtol.

Préparation de la matière colorante. — Pour précipiter la solution amenée dans la cuve à diazotation, on prend 48 kilogrammes d'acide sulfurique concentré; pour dissoudre les 56 kil. 8 de naphtol, on les verse dans une solution bouillante de 22 kil. 5 de soude dans 200 litres d'eau. La précipitation de l'acide sulfoxylidique et la dissolution du naphtol s'effectuent la veille de la diazotation. Le nitrite est dissous dans 200 litres d'eau. La diazotation et la copulation s'effectuent comme pour l'orangé II. Mais il n'en est plus de même pour l'obtention de la matière colorante, parce qu'elle se précipite à l'état gélatineux et on ne peut pas la filtrer. On fait alors bouillir toute la masse de façon à redissoudre le produit, et on précipite au moyen d'une solution concentrée de sel de cuisine. La matière colorante filtre alors très bien. Les gâteaux ramassés aux filtres-presses sont répartis sur des plaques de zinc et on sèche à l'étuve.

Le tableau suivant donne une idée des rendements.

META-XYLIDINE.	ACIDE sulfurique à 20 p. 100 SO^3.	SO^4Na^2.	CaO.	CO^3Na^2.	TENEUR.	SO^4H^2.	NITRITE. à 95 p. 100.	β-NAPHTOL.	NaOH.	ORANGÉ RR.
50	175	64	120	5	79.4	48	28.6	56.6	22.5	150
50	175	64	125	6	80.0	48	28.9	57.3	22.5	160
50	175	64	120	5	76.0	48	27.3	54.4	22.5	148

Orangé R.

La sulfoconjugaison s'effectue comme celle de l'aniline. On mélange 53 kil. 5 de toluidine avec 49 kilogrammes d'acide sulfurique 66° Baumé et on chauffe aux fours à moufles de 210 à 220° pendant 5 à 6 heures. La préparation de la matière colorante au moyen d'acide sulfotoluidique et de β-naphtol s'opère comme il a été décrit pour l'orangé II et pour l'orangé 2 R.

Il existe d'autres matières colorantes, analogues aux précédentes, qui ont été fabriquées longtemps et qu'on fabrique encore pour des emplois spéciaux; tels sont les orangés de métanile I et II; le premier s'obtient par combinaison de l'acide diazobenzolmétasulfoné avec l'α-naphtol, le second par combinaison du même acide avec le β-naphtol. Leur fabrication est tout à fait semblable à celles que nous venons de décrire. Aussi nous contentons-nous simplement de les signaler ici.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HERDERITE ET DU BERYL

Avec une note sur la précipitation de l'alumine et la séparation du glucinium et de l'aluminium.

Par S. Penfield et D. Harper.

(*Chemical News*, 20 août 1886.)

I. — *Composition de l'herderite.*

Le minéral rare qui nous a servi pour la présente étude de l'herderite nous a été donné par M. L. Stadmüller et le professeur George J. Brush. Les cristaux avaient été soigneusement nettoyés à la main et débarrassés, le plus possible, de toute matière étrangère. Ils ont été ensuite broyés et tamisés, puis mis en suspension dans la solution Thoulet; le minéral dont la pesanteur spécifique était au-dessus de 2.95 a été seul employé pour l'analyse. Par ces moyens, on a séparé du minéral nettoyé à la main une quantité douteuse de matière qui fut employée à une analyse préliminaire, et nous avons pu réussir à obtenir plus de 5 grammes de minéral très pur. Avant de pratiquer la séparation par la solution Thoulet, nous avons pris soigneusement la pesanteur spécifique de quelques-uns des cristaux les plus purs, après avoir mesuré la pesanteur spécifique de la solution dans laquelle ils étaient suspendus flottants ou plongeants. Celle-ci fut trouvée de 3.012 à 3.006, la plus lourde étant la pesanteur spécifique d'un cristal transparent très limpide, tandis que les cristaux plus opaques et fendillés étaient un tant soit peu plus légers. Le minéral est donc beaucoup plus pesant que le quartz et le feldspath, auxquels les cristaux étaient attachés, ce qui nous a donné grande confiance dans la pureté du minéral que nous avons analysé.

L'analyse a été faite après nous être pourvus d'une grande expérience pour la détermination de l'aluminium et après avoir fait plusieurs expériences pour faire cette détermination en présence de l'acide phosphorique. La méthode que nous avons adoptée nous a donné pleine satisfaction, et nous la donnons ici avec quelque détail.

Le minéral a été dissous dans l'acide nitrique, la solution concentrée jusqu'à un petit volume; on a ajouté de l'acide sulfurique, et les cristaux de gypse, après avoir été réunis par filtration dans un entonnoir en caoutchouc, ont été chauffés au rouge et pesés comme $CaSO^4$.

Le liquide filtré a été concentré dans une capsule plate en platine et doucement porté au rouge pour expulser tout l'acide fluorhydrique, ainsi que l'acide sulfurique en excès. Le résidu fut dissous dans l'acide chlorhydrique et l'acétate basique d'aluminium uni à l'acide phosphorique précipité partiellement, à froid, au moyen de l'acétate d'ammo-

niaque; un peu de calcium a été précipité de la liqueur filtrée, acide acétique, par l'oxalate d'ammonium. L'oxalate calcaire chauffé au rouge a été pesé comme CaO.

L'aluminium, dans le liquide filtré de l'oxalate calcaire, a été précipité en phosphate au moyen de l'ammoniaque, reçu dans un filtre, puis l'acide phosphorique du nouveau liquide filtré a été précipité au moyen du mélange de magnésie.

Les deux précipités contenant l'aluminium en phosphate (l'acétate basique précipité contient la masse principale de l'aluminium) ont été portés au rouge dans le même creuset et fondus avec du carbonate de soude. Les matières fondues ont été épuisées par l'eau, l'acide phosphorique obtenu dans la dissolution par la méthode usuelle, tandis que l'oxyde d'aluminium insoluble a été dissous dans l'acide chlorhydrique précipité par l'ammoniaque, pesé; la trace d'acide phosphorique qu'il contenait a été séparée par le molybdate d'ammoniaque. L'acide Ph^2O^5 et les bases, dans l'analyse III, en laquelle nous avons la plus grande confiance, ont été séparés et déterminés de la manière qu'on vient d'indiquer.

D'autres déterminations sont données pour montrer la précision de la méthode. La CaO, dans II, a été obtenue tout entière après la précipitation de l'acétate basique et n'a pas été précipitée partiellement à l'état de gypse.

Le BeO, dans la même analyse, a été éprouvé pour l'Al^2O^3; mais on ne put en découvrir rien de plus qu'une trace douteuse.

L'acide Ph^2O^5, dans I, a été obtenu par une détermination directe au moyen du molybdate d'ammoniaque, ce qui fit encourir une très légère perte mécanique.

Le fluor a été déterminé, dans III, par l'expulsion du fluoride de silicium et le titrage de l'acide hydrofluosilicique au moyen d'un alcali titré (1). Après avoir fait des déterminations à l'air libre, on lia des tubes en U avec l'appareil, et l'aspiration fut faite dans cet assemblage pendant plusieurs heures; mais on n'en obtint pas davantage de fluoride de silicium.

Notre alcali ayant été titré précisément au moyen de carbonate de sodium et les expériences d'essai faites sur du spath fluor, nous nous sentons une grande confiance dans l'exactitude de la détermination du fluor.

Les déterminations de l'eau sont quelque peu surprenantes : Mackintosh n'a pas fait de ces déterminations et a considéré le minéral comme un phosphate anhydre avec fluorine.

Winckler n'a pas fait de déterminations du fluor et n'a pas obtenu de résultats satisfaisants pour cet élément par la gravure du verre. Il a reconnu une perte par chauffage au rouge de 6.59 pour 100 dans le minéral de Stoneham fortement chauffé et considère cette perte comme de l'eau.

Genth a obtenu 6.04 pour 100 de fluor par une détermination directe et 0.61 pour 100 d'eau par chauffage du minéral avec l'oxyde de plomb au rouge brillant.

Mackintosh a obtenu de bons résultats pour le fluor au moyen de la gravure et trouvé une perte de 6.03 pour 100 par une forte ignition. Il a prouvé d'une manière définitive que le fluor était dégagé par cette forte ignition et en conclut qu'il est alors, en partie du moins, remplacé par l'oxygène.— Nous avons de la peine à croire qu'une telle action puisse se produire en chauffant un phosphate anhydre contenant de la fluorine.

Notre première détermination de l'eau a été faite en pesant le minéral dans une nacelle, la plaçant dans un tube à combustion renfermant une couche de carbonate de sodium sec, portant le tube au rouge prononcé et recevant l'eau dans un tube à chloride de calcium pesé. Nous avons obtenu 0.69 pour 100. — Ensuite, le minéral a été dissous et employé pour compléter l'analyse II. Cette analyse presque complétée et nous ayant donné seulement 5.27 pour 100 de fluor, nous avons essayé les expériences suivantes :

Un peu de poudre d'herderite a été placée dans un tube en verre peu fusible, scellé à

---

(1) *American Journal Chem.*, t. 1, p. 27.

un bout, et chauffée. D'abord, il se produisit un léger nuage d'eau condensée dans la partie froide du tube; par une forte ignition sur la lampe d'émailleur, il se fit toutefois un dégagement soudain d'acide hydrofluorique qui corroda le verre très perceptiblement près du minéral et déposa un voile de silice et d'eau très acide, aussi marqués que dans une réaction ordinaire pour fluor, dans un tube fermé, par le sulfate acide de potasse. Dans nos études, nous n'avons jamais vu aucun fluoride hydreux (hydraté) produire un si fort dégagement d'eau acide et une réaction si marquée du fluor.

Un peu de minéral pulvérisé a été placé dans un tube en verre fermé, couvert d'une couche de carbonate de sodium anhydre et fortement rougi; il se condensa de l'eau neutre qui se condensa en un anneau, ce qui indiquait plus qu'une trace d'eau. L'eau a été mesurée de la manière suivante : environ deux grammes de calcite ont été portés au rouge sur la lampe d'émailleur jusqu'à obtenir un poids constant. Le minéral fut alors pesé dans le même creuset, la chaux humectée avec de l'eau. Les matières contenues dans le creuset furent soigneusement séchées et chauffées au rouge jusqu'à obtenir le poids constant. L'eau fut calculée d'après la perte de poids. — L'humectation de la chaux produit un mélange intime de cette chaux avec le minéral, et une expérience préliminaire nous a prouvé que l'eau se dégageait neutre et seule.

Dans l'analyse I, il y eut une légère perte mécanique pendant l'humectation de la chaux, ce qui fut cause d'une détermination trop élevée de l'eau et de celle de Ph^2O^5 trop basse.

Dans III, l'eau a été obtenue d'une quantité de minéral plus grande. Aucun sublimé n'a été formé sous le couvercle du creuset par la volatilisation d'un fluorure quelconque.

Les analyses ont été faites avec la poudre séchée à l'air et qui perd 0.10 pour 100 en la desséchant pendant une heure à 100°. — Les précipités de glucinium ont toujours présenté une faible couleur crème après le chauffage au rouge, indiquant l'existence d'une minime trace de fer, et rien de plus.

On a employé, pour faire les analyses, les quantités de minéral suivantes :

I. 0gr4552 II. 1.0029 III. Ph^2O^5 et bases 0.7336
F — 0.9692
H^2O — 1.1612

	I	II	III	Rapport.			Calcul.
Ph^2O^5	43.47	»	43.74	0.308		1.00	43.83
Al^2O^3	»	15.28	15.51	0.620		2.01	15.44
Ca O	»	33.67	33.61	0.601		1.95	34.57
F	»	»	5.27 : 38	0.138	0.343	1.11	5.86
H^2O	4.37 ?	»	3.70	0.205			2.77
			101.89				102.47
O équivalent de F			2.22				2.47
			99.67				100.00

Le rapport de $Ph^2O^5 : Al^2O^3 ; CaO : (F^2 + H^2O) = 1 : 2 : 2 : 1$, à peu près.

La haute température à laquelle l'eau se dégage montre qu'elle n'est pas eau de cristallisation, mais est fermement unie dans le minéral comme hydroxyle, chaque H^2O représentant deux groupes hydroxyles et le OH étant probablement isomorphe avec F.— Le rapport de F : OH est presque :: 1 : 1, ou plus exactement 3 : 4 dans notre analyse. — Dans le calcul de l'analyse, nous avons employé le rapport F : OH = 1 : 1; mais nous reconnaissons que c'est probablement un simple cas d'isomorphisme.

La composition de l'herderite est, par conséquent, un mélange isomorphe de

$$CaAlFPhO^4$$

avec $CaAl(OH)PhO^4$, qui peut être écrit :

$$CaAl(FOH)PhO^4,$$

ou un sel d'acide phosphorique dont deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par un élément bivalent, et le troisième de même par un élément bivalent, dont une autre

affinité libre a été satisfaite par un atome de fluor ou d'hydroxyle. C'est la même composition que celle qui a été proposée par Mackintosh, excepté qu'il regardait le minéral comme un composé de fluorine tout simplement et n'avait pas découvert l'eau.

Chimiquement, l'herderite se rapporte complètement à trois minéraux : la wagnerite, la triplite et la triploïdite, dont les compositions sont respectivement :

$$Mg^2FPhO^4 \qquad (FeMn)^2FPhO^4 \qquad \text{et } (FeMn)^2OHPhO^4.$$

Ces trois minéraux offrent la meilleure illustration que nous ayons de l'isomorphisme de F et OH, et nous voyons que l'on a, dans l'herderite, une autre forte preuve de l'exactitude de cette intéressante relation.

Dans la cristallisation, les minéraux varient, l'herderite étant orthorhombique, la triplite douteuse, la wagnerite et la triploïdite monocliniques. Les deux dernières ont, comme l'herderite, un angle du prisme d'à peu près 120°.

II. — *Analyses du béryl.*

En 1884, l'un de nous (1) a publié une série d'analyses qui montrent que les alcalis se trouvent parfois dans le béryl en une proportion vraiment grande et qu'il s'en dégage toujours de l'eau par le chauffage au rouge. A l'époque où ces analyses avaient été faites, l'auteur n'avait que peu d'expérience de la détermination et de la séparation du beryllium et employait la méthode du carbonate d'ammonium qui lui paraissait être la plus précise. Notre étude nous a appris que la méthode employée de la manière indiquée dans l'article mentionné donne des résultats trop bas pour le beryllium, et que la seule valeur des analyses est de montrer dans quelles proportions les alcalis et l'eau se trouvent dans le béryl. Depuis la publication de cet article, l'auteur avait toujours eu le désir de faire une série d'expériences sur la séparation de l'aluminium et du beryllium et de recommencer ses recherches.

Nous avons pensé que le mieux n'était pas de faire une longue série d'analyses du béryl, mais de choisir quelque béryl très pur et d'en faire l'analyse le plus soigneusement possible. L'analyse a été faite d'après la méthode décrite à la fin de cet article, et nous nous croyons assuré, par notre étude, que les résultats de l'analyse représentent très complètement la composition du minéral.

Le béryl qui a été choisi pour l'analyse était une aigue-marine transparente très pure de Stoneham (Maine) et nous a été fourni par M. G. Kunz, de New-York. Le minéral a été écrasé et broyé dans un mortier en acier ; la poudre fine bouillie dans l'acide chlorhydrique étendu, lavée et séchée à 100° centigrades. Des analyses doubles ont été faites par chacun de nous, de sorte que nous avons pu obtenir une très bonne moyenne.

La pesanteur spécifique, prise sur une balance de chimie, a été 2.706.

		Rapport.		
SiO^2	65.54	1.092		6.00
Al^2O^3	17.75	0.172	0.173	0.95
Fe^2O^3	0.21	1		
FeO	0.38	5		
BeO	13.73	0.541	0.558	3.06
CaO	0.06	1		
Na^2O	0.71	11		
L^2O	Trace.			
H^2O	2.01	0.112		0.61
	100.39			

Le rapport de $SiO^2 : Al^2O^3 : RO : H^2O = 6 : 1 : 3 : 0.5$ (à peu près).

Le rapport des trois premiers corps est dans la proposition requise par la formule

(1) S. Penfield, *American Journal of Science* [3], t. 28, p. 25.

habituellement acceptée pour le béryl, — conclusion à laquelle est de même arrivé Baker dans une analyse récente faite en suivant la méthode même que nous avons employée. En ce qui concerne les alcalis, nous n'avons, jusqu'à présent, aucune preuve qu'ils remplacent le beryllium; mais c'est probablement ce qui a lieu. Les analyses de béryls très riches en alcalis résoudront mieux cette question. L'eau est très constante, environ 2 pour 100, dans tous les béryls que nous avons pu examiner, un seul excepté. — Aduntschilon, Sibérie (1), — et elle doit être, d'une certaine manière, unie très solidement dans la molécule, car elle ne peut être dégagée que par une très forte chaleur rouge. Comme on peut le voir par notre rapport, il existe environ une demi-molécule. Les béryls qui présentent un pourcentage d'eau plus élevé peuvent, comme cela s'est présenté dans quelques-uns des exemples que nous avons étudiés, contenir des inclusions d'eau mécaniques. En regardant l'eau comme essentielle, nous devrions ajouter 1/2 H^2O à la formule ordinaire et généralement acceptée du béryl, et écrire :

$$H^2Be^6Al^4Si^{12}O^{37}.$$

La composition théorique exprimée par cette formule est :

$Si\,O^2$	65.81
Al^2O^3	18.83
BeO	13.71
H^2O	1.65
	100.00

Nous pouvons ajouter encore les déterminations d'alcalis dans les béryls d'Europe qui suivent; les alcalis ont été déterminés par la méthode de Smith, fusion et calcul en sodium, quoique tous aient présenté un peu de lithine:

Limoges (France)	0.73
Hunerkobel, près Bodenmais (Bavière)	1.20
Habachthol (Tyrol)	2.26

III. — *Sur la précipitation et le lavage de l'alumine.*

Avant de faire les recherches ci-dessus décrites, nous avions essayé quelques expériences sur la précipitation de l'alumine et le maniement des précipités qui peuvent avoir de l'intérêt pour quelques-uns de nos lecteurs. Une solution titrée de chloride d'aluminium a été préparée d'abord de manière à contenir 0.1002 Al^2O^3 et 1 centimètre cube de HCl concentré pur dans 50 centimètres cubes, que nous avons employés dans nos expériences. On fit la précipitation de l'alumine, dans tous les cas, dans un volume d'environ 300 centimètres cubes en neutralisant la solution par l'ammoniaque, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque se fît distinctement sentir de la solution chaude. La capsule fut alors placée sur le support d'une lampe et la solution portée à l'ébullition, dont la durée ne fut pas de plus d'une minute. Dans tous les cas, les précipités ont été lavés sans employer la pompe, mais en attachant aux entonnoirs des tubes de fusion de 7 pouces de long, ce qui produit une aspiration modérée et une accélération très marquée de la filtration lorsque les filtres en papier sont appliqués soigneusement dans les entonnoirs.

Nous avons observé les faits suivants :

Les précipités qu'on avait déterminés dans des solutions renfermant de grandes quantités d'acide, hydrochlorique ou nitrique, ont été filtrés aussi bien ou mieux que ceux des solutions contenant peu de sels d'ammoniaque; mais, en lavant à l'eau bouillante les précipités des solutions contenant de grandes quantités de sels ammoniacaux, ces précipités devinrent très visqueux, d'un lavage lent, de manière qu'il était presque impossible de les débarrasser des dernières traces de chloride d'ammonium; en outre,

(1) *American Journal of Science* [3], t. 28, p. 29.

des quantités d'alumine très appréciables ont pu être reconnues dans les liquides filtrés et les lavages par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque et l'entretien de la capsule dans un endroit chaud. Bien plus, tout ce qui passait ainsi d'alumine au travers du filtre continua pendant toute la durée du lavage. — Les précipités, lorsqu'ils sont devenus visqueux et gluants, paraissaient ou tout à fait solubles dans l'eau chaude, ou être entrés, d'autre part, dans une condition telle qu'ils passaient facilement au travers des pores du papier et les bouchaient, et arrêtaient la filtration.

Pour faire avec succès une précipitation d'alumine et le lavage, il est tout à fait essentiel de n'avoir pas dans le liquide une grande quantité de sels ammoniacaux, et, même avec les plus grands soins, nous avons reconnu que si les liquides filtrés et les lavages sont tenus dans un endroit chaud, il s'y forme presque invariablement de légers précipités. — Ce qui précède se rapporte aux solutions contenant du chloride ou du nitrate d'ammonium.

Le fait du passage de l'alumine au travers du filtre, seulement pendant le lavage, nous a fait penser que si nous pouvions laver le précipité avec une solution saline de nature à se volatiliser complètement et ne pas chauffer le précipité, nous pourrions éviter le passage de l'alumine au travers du filtre et empêcher aussi l'épaississement du précipité. Le nitrate d'ammonium s'offrit à nous, de lui-même, comme un sel qui pourrait être volatilisé par la chaleur et ne causerait point d'embarras; nos expériences sur son emploi ont été très satisfaisantes.

Dans toutes nos expériences, nous avons fait usage d'un NH^4NO^3 de la force que voici : 2 centimètres cubes de HNO^3 pur et concentré, neutralisés par l'ammoniaque et étendus à 100 centimètres cubes avec de l'eau. Cet état de concentration nous a donné des résultats si satisfaisants que nous n'en avons pas essayé d'autre. — En employant ce lavage salin chaud au lieu d'eau chaude, on peut faire la précipitation dans des solutions contenant de grandes ou de petites quantités de sels ammoniacaux, et il n'est plus nécessaire d'apporter de grands soins à l'addition de l'ammoniaque. D'après nos études, les précipités formés dans les solutions contenant une quantité convenable de sels ammoniacaux, celles qui résultent de 4 à 8 centimètres cubes d'acide hydrochlorique concentré ou d'acide nitrique se filtrent et se lavent mieux que les précipités qui proviennent de solutions contenant moins de matière saline. — Après avoir fait un grand nombre de précipitations, nous pouvons dire que seulement dans un ou deux cas nous avons trouvé une trace d'alumine, soit dans le liquide filtré, soit dans les lavages, et que, à moins que le précipité devienne trop sec et adhère trop pleinement aux parois de l'entonnoir, le lavage se pratique aussi bien à la fin qu'au commencement, et il n'y a pas de difficulté dans l'extraction par ce lavage de toute trace de chlore du précipité.

Lorsqu'on doit séparer de grandes quantités de sels de sodium ou d'autres sels fixes et qu'une seconde précipitation de l'alumine devient nécessaire, nous recommandons de dissoudre le premier précipité après lavage dans de l'acide nitrique au lieu d'hydrochlorique, parce qu'alors un très petit lavage est suffisant pour débarrasser le second précipité des moindres traces de chlore et des sels fixes.

Comment le nitrate d'ammonium agit-il dans ces conditions? Nous ne sommes pas en état de le dire. Ce peut être par le même principe qu'un sédiment se dépose beaucoup plus rapidement dans une solution saline que dans l'eau pure. Nous sommes convaincus que toute personne ayant à manier des précipités d'alumine trouvera très avantageuse la méthode de lavage qui vient d'être décrite.

IV. — *Séparation de l'aluminium et du beryllium.*

Diverses expériences nous ont convaincus de l'insuffisance des méthodes suivantes :

Précipitation de l'alumine en acétate basique, un peu de beryllium est également précipité.

Précipitation de l'alumine par le carbonate de baryte; dissolution du beryllium dans une solution bouillante de chloride d'ammonium; par une longue ébullition de cette

solution, le liquide devient légèrement acide, et d'après nos études expérimentales, un peu d'alumine est dissoute, en même temps que, d'après Genth (1), le beryllium n'est pas complètement dissous; la dissolution du beryllium et la précipitation de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque donne des résultats discordants, et cette méthode, quand on l'exécute telle qu'elle a été décrite par un de nous en exécutant une série d'analyses du béryl (2), donne des résultats trop faibles pour le beryllium.

Nous avons fait un grand nombre de séparations en dissolvant le mélange des chlorides dans un excès de soude caustique le plus faible possible, diluant beaucoup la solution et précipitant le beryllium par l'ébullition. Cette méthode a été récemment proposée par Genth (3) comme la plus digne de confiance des méthodes connues, et Baker l'a employée avec succès dans ses analyses du béryl (4).

Avant d'employer cette méthode dans notre propre travail, nous avons fait une série d'expériences pour déterminer sa précision et bien établir les meilleures conditions de la séparation. Une solution type de chloride de beryllium a été faite avec du K^2BeF^4 et contenait 0 gr. 1107 de BeO par 50 centimètres cubes. Notre solution type de chloride d'aluminium contenait 0 gr. 1002 de Al^2O^3 par 50 centimètres cubes. — Ni l'une ni l'autre de ces dissolutions ne contenait d'alcali et rien de plus que des traces d'acide sulfurique.

La méthode était la suivante : 50 centimètres cubes de chaque solution ont été mesurés dans une capsule plate en platine et évaporés à siccité; les deux chlorides ont été dissous dans la moindre quantité d'eau possible, et une solution convenablement forte de soude pure qu'on ajoutait avec précaution jusqu'à ce que le précipité formé d'abord fût complètement dissous. Le contenu de chaque capsule était alors délayé avec de l'eau froide et versé dans une capsule contenant environ 800 centimètres cubes d'eau bouillante, et le tout était tenu en ébullition dans la capsule pendant une heure, en remplaçant de temps en temps l'eau qui s'évaporait.

Le beryllium se sépare en un précipité granulaire qu'il est facile de filtrer et de laver.

En acidifiant la liqueur filtrée et la concentrant, on en précipite l'alumine par l'ammoniaque.

L'expérience nous a appris qu'on obtient les meilleurs résultats en dissolvant les chlorides desséchés dans la plus petite quantité d'eau possible et faisant usage de moins de soude possible pour dissoudre l'aluminium et le beryllium.

Nous donnons ci-dessous, en forme de tableau, les résultats de nos expériences :

	Poids de Al_2O_3	Poids de BeO
	0.1041	0.1093
	0.1057	0.1080
	»	0.1096
	0.1045	0.1099
	»	0.1107
	0.1032	0.1093
	0.1037	0.1093
	0.1031	0.1083
Moyenne.....	0.1040	0.1093
Type........	0.1002	0.1107

Les précipités ont été, dans tous les cas, portés et tenus longtemps au rouge vif sur un brûleur à gaz. — On voit que le BeO est parfaitement constant et la moyenne de peu inférieure au type.

L'Al^2O^3 est dans tous les cas trop forte.

---

(1) *Proceed. Amer. Soc. Phil.*, t. 21, p. 694 (1884).
(2) *Loco citato.*
(3) *Loco citato.*
(4) *American chem. Journ.*, t. 7, p. 175.

Si la quantité des oxydes de beryllium et d'aluminium, mélangés dans un composé, était déterminée; si l'on mesurait ensuite le beryllium par la méthode dont nous venons de parler, puis l'aluminium par différence, les résultats seraient presque complètement exacts. — Les déterminations de Al^2O^3 et BeO données plus haut dans cet article ont été faites de cette manière.

Pour nous rendre compte de l'excès de Al^2O^3, nous croyons que peut-être des quantités appréciables de silice ont été dissoutes du verre par les solutions alcalines bouillantes, des oxydes mélangés, pendant une heure. En conséquence, nous avons, dans chaque cas, dissous les oxydes dans l'acide hydrochlorique et déduit de leur poids une petite quantité de matière insoluble qui s'élevait à 0 gr. 0010 dans Al^2O^3 et 0 gr. 0004 dans BeO. L'excès d'Al^2O^3 doit provenir, par conséquent, d'une autre cause que de la dissolution d'un peu de silice du verre. Les solutions alcalines sont si diluées que le verre est très peu attaqué, et les dissolutions opérées dans le platine nous ont donné la conviction que la séparation peut être effectuée aussi bien dans les capsules en verre.

Nous en avons conclu que le beryllium n'est pas complètement précipité d'une solution de soude par l'ébullition, et qu'il n'est pas possible d'extraire toute la soude du précipité par le lavage. Les expériences suivantes, sur la détermination de BeO dans le béryl, peuvent le faire voir. La première colonne donne le poids de BeO obtenu par l'ébullition de la dissolution sodique; la seconde donne le même oxyde dissous dans l'acide hydrochlorique, reprécipité par l'ammoniaque et chauffé au rouge :

0.1476	0.1440
0.1464	0.1422
0.1330	0.1300
0.4270	0.4162

Le BeO total, dans ces expériences, pesait 0 gr. 4270 en première précipitation, 0 gr. 4162 en seconde. — La perte est 0 gr. 0108. — En calculant par une proportion la perte qui résulterait de 0 gr. 1107 BeO, quantité employée dans nos premières expériences, on trouve :

$$0.4270 : 0.1107 :: 0.0108 : x = 0.0027,$$

c'est-à-dire que dans la quantité de BeO que nous avons employée pour faire nos expériences, le BeO était trop fort d'à peu près 0.0027, représentant probablement un composé de soude impossible à extraire par les lavages.

L'excès dans Al^2O^3 est dû au BeO qui n'avait pas été précipité par l'ébullition.

Si l'on prend la somme de l'Al^2O^3 et du BeO dans la moyenne de nos déterminations, 0.2133, et si l'on en déduit 0.0021, on trouve 0.2106 au lieu de 0.2109, somme de l'Al^2O^3 et du BeO dans nos types.

Les déterminations suivantes faites avec nos solutions types, l'ébullition des solutions de soude opérées dans le platine, nous confirment ce qui précède :

Premier poids de BeO	0.1087
Après dissolution et reprécipitation	0.1068
Poids de l'Al^2O^3	0.1041

0.1068 + 0.1041 = 0.2109, poids des oxydes mêlés dans notre type.

Nous tirons, par conséquent, la conclusion que la séparation n'est pas aussi parfaite que nos résultats semblent l'indiquer. L'erreur est toutefois très constante, la quantité de BeO qui n'est pas précipitée étant presque exactement égale à la proportion de soude qu'il semble impossible d'extraire du précipité par le lavage.

Lorsqu'il existe de l'acide phosphorique, l'alumine peut être séparée du beryllium en faisant bouillir avec de l'hydroxyde de baryum la solution du mélange des chlorides. L'alumine entre aisément en dissolution, et d'ailleurs le précipité contenant le phosphate de baryum et beryllium est facile à filtrer et à laver. — Après avoir fait dissoudre le précipité et séparé la baryte par l'acide sulfurique, on peut précipiter par l'ammo-

niaque le phosphate de beryllium. On en prend le poids, et Ph^2O^5 peut être déterminé au moyen du molybdate d'ammoniaque; BeO peut l'être par différence, ou bien le précipité peut être fondu avec du carbonate de sodium et le produit traité par l'eau, ce qui donne une séparation presque complète de l'acide phosphorique d'avec le beryllium. — Si l'acide phosphorique doit aussi être déterminé, on doit ne pas oublier que des quantités très sensibles de cet acide peuvent être trouvées dans le précipité de sulfate de baryte.

Nous avons encore observé que lorsqu'on chauffe Al^2O^3 sur un brûleur à gaz jusqu'à obtenir le poids constant, et ensuite au chalumeau, on trouve une petite perte s'élevant dans les quantités dont nous avons fait usage dans nos expériences ci-dessus à environ 0.0010. Ce que représente cette perte, nous ne saurions le dire. Ordinairement, dans un travail pratique, cette erreur ne peut être évitée, parce qu'il est nécessaire de dissoudre l'Al^2O^3 chauffé au rouge pour chercher les traces de SiO^2 ou de Fe^2O^5, et c'est chose presque impossible de dissoudre Al^2O^3 lorsqu'il a été fortement chauffé au chalumeau.

La même chose est vraie pour BeO calciné. Après une forte ignition sur un brûleur, il y a encore une perte d'environ 0.0013, pour les quantités que nous avons employées en chauffant pendant cinq minutes au chalumeau. — On peut faire ce chauffage pourtant, parce que le BeO chauffé au rouge est aisément soluble dans l'acide chlorhydrique.

En terminant, nous éprouvons le besoin d'exprimer nos remerciements à MM. G.-J. Brush, L. Stadmüller et G.-F. Kunz, pour les minéraux rares qu'ils nous ont gracieusement fournis pour entreprendre ces recherches.

SUR LA FABRICATION DU CHLORATE DE POTASSE

A L'AIDE DE LA MAGNÉSIE

Par M. Longuet Higgins.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 29 avril 1887.)

Le procédé actuellement employé à l'usine de MM. James Muspratt et fils, à Widness, pour fabriquer le chlorate de potasse, a été conçu par M. G. Eschelmann, chimiste de cette maison, en 1883. Il est breveté aux noms de E.-V. Muspratt et G. Eschelmann.

L'idée de substituer la magnésie à la chaux pour absorber le chlore n'était pas neuve, car Weldon avait fait plusieurs expériences, sur une petite échelle, en vue de recouvrer le chlore et la magnésie pour l'usage ultérieur. Mais, jusqu'à présent, le chlorure de magnésium ne s'est pas prêté à une décomposition profitable au point de vue industriel. En employant la magnésie, Eschelmann avait pour but de produire, avec une quantité donnée de chlorhydrates, une plus grande quantité de chlorate de potasse que celle obtenue à l'aide de la chaux, et d'obtenir comme sous-produit du chlorure de magnésium, qui a une certaine valeur commerciale. La magnésie employée s'obtient de la magnésite, forme native du carbonate de magnésie, qui se rencontre à l'état solide, mou ou terreux, et a une pesanteur spécifique variant de 2.8 à 3.08. A côté du carbonate de magnésie, ce minéral contient des quantités variables de carbonate de chaux, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de fer, de silicate de magnésie, de sable, et des traces de cuivre et de manganèse.

La magnésie perd l'acide carbonique à une température moins élevée que la pierre à chaux, en laissant une moitié de son poids de magnésie.

Par une cuisson appropriée, la magnésie s'obtient à l'état très léger, est presque aussi molle que la craie et a souvent une belle structure en forme de colonnes, ressemblant quelque peu à celle de l'amidon.

Lorsque la durée de la cuisson de la magnésite est trop prolongée, ou la température

trop élevée, la magnésie devient solide, dense, cristalline, et sa pesanteur spécifique augmente de 3.07 à 3.61. A cet état, elle ne peut pas servir à absorber le chlore.

Voici quelques données sur la composition de la magnésite et de la magnésie :

Magnésite.

$MgCO^3$.	$CaCO^3$.	INSOLUBLE Fe^2O^3, ETC.	H^2O.
93.40	3.40	2.70	—
97.10	1.20	1.50	—
93.00	2.25	4.20	0.40

Magnésie.

MgO.	CaO.	CO^2.	SiO^2, etc.
89.20	4.6	4.5	1.7
91.99	4.71	1.0	2.3
90.56	4.54	3.3	1.6
92.764	4.036	2.3	0.9
92.70	4.60	0.7	2.0

Le manganèse se trouve souvent dans la magnésite à l'état de peroxyde de manganèse et se transforme par la cuisson en Mn^3O^4 qui communique à la magnésie une coloration de crême ou rose, suivant les quantités dans lesquelles il y est contenu.

La magnésie est très soluble dans l'eau et ne s'éteint pas comme la chaux. Elle n'absorbe pas le chlore aussi facilement que cette dernière, et la température de la réaction est moins élevée dans le cas de la magnésie que dans celui de la chaux. La température de l'octagone de magnésie est, vers la fin de l'opération, de 110° Fahrenheit; mais, certes, elle varie avec le volume du liquide, la quantité de chlore et le taux de l'absorption. Par un grand volume de liquide et une grande quantité de chlore, la température la plus élevée qui ait jamais été observée a été de 140° Fahrenheit. Le liquide à chaux traité de même donne lieu à une élévation de température beaucoup plus considérable.

La masse du liquide, la force du gaz et la température semblent, jusqu'à un certain point, ne pas exercer une influence sur le produit final. Un octagone de magnésie, fini en un jour à l'aide d'un gaz fort, montre la même proportion de chlorate et de chlorure qu'un autre qui est saturé par un gaz faible pendant un espace de temps beaucoup plus long et a, vers la fin de l'opération, une température moins élevée.

Il est à mentionner que, comme le fait connaître M. Lunge dans son rapport sur la conversion de l'hypochlorite de calcium en chlorate de chaux, ce dernier se forme aux températures ordinaires, pourvu que le traitement par le chlore soit effectué pendant un temps suffisamment long; 70 pour 100 de l'hypochlorite se convertissent facilement, les autres 30 pour 100 ne se transforment que lentement. Le chlorate de magnésie se forme aussi facilement aux températures ordinaires. A l'usine de M. Muspratt, à Widness, deux octagones servaient à absorber le gaz résiduel des autres octagones de la même série et ne recevaient jamais de gaz fort. Pour que la réaction s'accomplît dans ces deux octagones, il fallait plus d'une semaine, et en conséquence, la température en était toujours très basse, même quand la réaction eût été aussi complète que dans les autres octa-

gones. Une fois on a essayé d'accélérer l'absorption dans un octagone de magnésie en chauffant le liquide à l'aide de la vapeur, mais on a constaté dans ce cas la formation d'une trop grande quantité de $MgCl^2$.

Le chlore n'exerce aucune action immédiate sur la magnésie sèche et l'hydrate de magnésie desséché à 212°. Sur l'hydrate fraîchement précipité et mis en suspens dans l'eau, le chlore agit très rapidement.

Si l'hydrate est desséché avant d'être mis en suspens dans l'eau, le chlore agit moins rapidement que sur l'hydrate frais.

Avec la chaux, lorsque le liquide prend une coloration d'œillet, c'est un indice sûr que la réaction touche à la fin. Mais il n'en est pas ainsi lorsque la magnésie est employée à la place de la chaux ; tel liquide peut prendre cette coloration qui contient encore une quantité considérable de magnésie et est, par conséquent, capable d'absorber une grande portion de chlore.

Il est à présumer que l'hypochlorite qui se forme par ce traitement est converti en chlorate, avant que le chlore attaque la magnésie.

Pour la chaux, cette réaction peut être exprimée par les équations suivantes :

$$2\,CaO + 4\,Cl = CaCl^2 + CaCl^2O^2$$

et

$$3\,CaCl^2O^2 = CaCl^2O^6 + 2\,CaCl^2.$$

Dans le cas de la magnésie, la première réaction doit être très rapide, car un liquide blanc ne peut pas être obtenu aux températures ordinaires, en traitant par le chlore de la magnésie suspendue dans l'eau.

Un échantillon de liquide pris sur un octagone pendant un temps très froid et filtré — échantillon de liquide qui était presque gelé par suite du froid et de l'état dilué du chlore — a montré une coloration d'œillet très accentuée et n'a fourni qu'une très petite quantité d'hypochlorite. Dans ce cas, la réaction s'est accomplie à la température de congélation.

La proportion de chlorate et de chlorure dans un liquide magnésial fini s'approche ordinairement de la théorie, c'est-à-dire une partie de chlorate pour 5 parties de chlorure. Quant à la force des liquides, on en obtenait qui avaient une densité très variable, sans que la proportion indiquée ci-dessus changeât sensiblement. Avec la chaux, la proportion de chlorure varie de 5.3 à 5.6, et l'opération n'est pas considérée comme mauvaise quand la proportion de chlorate et de chlorure est de 1 : 5.4. La formation d'une quantité moins considérable de chlorure dans les liquides magnésiaux constitue un grand avantage qui milite en faveur du procédé Eschelmann.

Quant à la coloration des liquides, elle est due à la présence de Mn^3O^4 dans la magnésie.

Avec une magnésie assez pure, les liquides sont presque incolores. Le liquide fini blanchit le papier de tournesol, grâce aux traces de chlore qu'il contient. Bouilli, le liquide a une réaction alcaline due à la petite quantité de magnésie dissoute. Le chlorate de magnésie ne se décompose pas plus que le chlorate de chaux par l'ébullition, de sorte que le liquide est bouilli jusqu'à ce qu'il laisse déposer, par le refroidissement, 50 pour 100 environ de chlorure de magnésium, à l'état de $MgCl^2C\,6H^2O$, contenant 44 pour 100 $MgCl^2$. Il n'est pas bon de pousser la concentration plus loin, attendu que la température monte très haut et le liquide forme, par le refroidissement, un dépôt tellement compact et dur, que l'on éprouve les plus grandes difficultés à le retirer des cuves. La proportion de chlorate et de chlorure dans le liquide concentré est de 1 à 2.8.

Les cristaux de $MgCl^2$ peuvent être facilement séparés du chlorate liquide. On ajoute alors à ce dernier du chlorure de potassium, et le chlorate de potasse se dépose sous forme de cristaux. Le chlorure de potassium doit être ajouté avec grande précaution au liquide concentré, autrement la plus grande partie en reste indissoute. La quantité de chlorure de potassium ajoutée doit s'approcher autant que possible de la quantité

théorique; car, d'une part, une portion de chlorate de magnésie laissée dans le liquide serait tout à fait perdue pour l'opération; d'autre part, un excès de chlorure de potassium se combine avec le chlorure de magnésium, cristallise, à l'état de chlorure double $MgCl^2$, KCl 6 H^2O (carnallite), à côté du chlorate de potasse, et est très difficile à séparer.

En raison de l'énorme quantité de chlorure contenue dans un très petit volume de liquide, le chlorure cristallise d'abord très rapidement sous forme de lames très petites et minces; plus tard, à mesure que le liquide refroidit, il se prend en une masse d'aiguilles composée de petits cristaux superposés.

Etant donné que le chlorate de potasse est moins soluble dans le chlorure de magnésie que dans le chlorure de calcium, le liquide mère magnésial contient beaucoup moins de chlorate par litre que le liquide mère calcique; par conséquent, le rendement en $KClO^3$ est plus grand dans le premier cas et s'élève à 90 pour 100. La teneur moyenne des liquides magnésiaux en chlorate de potasse a été trouvée 19 grammes par litre, tandis que la teneur moyenne des liquides calciques est de 30 grammes par litre.

Après la séparation du chlorate de potasse, le liquide mère magnésial contient du chlorure de magnésium, du chlorure de calcium, du chlorure de potasse et une petite quantité de gypse formé par l'acide sulfurique contenu dans les chlorhydrates. Le liquide contient aussi une petite quantité d'hydrate de magnésie qui le rend alcalin.

On fait écouler le liquide dans un alambic ensemble avec la solution des cristaux de $MgCl^2$ retirés de l'octagone, et le chlorate de potasse est détruit par l'acide chlorhydrique. Un excès de celui-ci est nécessaire, autrement la totalité de chlorate ne serait pas décomposée, le chlore dégagé est renvoyé aux octagones.

Lorsque la température de l'alambic s'élève à 140° Fahrenheit environ, le dégagement du chlore est accompagné d'une phosphorescence due à la décomposition de O^2Cl. A moins que des précautions appropriées ne soient prises, il peut se produire une explosion.

Les dernières traces de chlore sont évaporées du liquide, de sorte que celui-ci ne sent pas le chlore, mais plutôt l'acide chlorhydrique.

Le liquide qui reste dans l'alambic est neutralisé par la magnésie et dégage, à la suite de ce traitement, une forte odeur douce, beaucoup plus douce que l'odeur du liquide neutralisé de Weldon.

Le liquide à neutraliser doit être mis à l'abri de tout contact avec du fer métallique, attendu que l'hydrogène qui se forme en cette occasion réduit, dans le liquide mère, le chlorure ferrique en chlorure ferreux, qui est incomplètement précipité par la magnésie à l'état d'hydrate ferreux vert. Il en résulte un liquide qui devient rougeâtre et laisse déposer du fer au bout d'un certain temps.

Une quantité déterminée d'une forte solution de kiescrite de stassfurt ($MgSO^4H^2O$) est alors ajoutée au liquide mère, suivant la quantité de calcium qu'il contient, et le liquide est amené dans des bacs où il laisse déposer le fer et la majeure partie de gypse, en devenant en même temps très clair et en prenant une belle coloration verte. Une portion de gypse se dépose lentement à l'état cristallin, en couvrant le fond du bac et en donnant lieu à des inconvénients sérieux, au cas où des tuyaux sont employés pour conduire le liquide à sa destination.

Arrivé à cette phase, le liquide est soumis à la concentration. Antérieurement on employait pour cette opération des cuves en fer battu; mais on a trouvé qu'elles subissent trop l'action corrodante du liquide, et on leur a substitué des vases en fer fondu.

On a perdu beaucoup de temps et de peine à rechercher un moyen de prévenir l'action du liquide sur ces vases, mais sans succès.

Il paraît impossible d'empêcher une petite quantité d'acide chlorhydrique de se dégager et d'agir sur le fer à la température à laquelle le liquide est porté (au-dessus de 300°).

Le chlorure de magnésium agit aussi sur le fer, surtout sur le fer battu, suivant l'équation :

$$MgCl^2 + Fe + 2H^2O = MgH^2O^2 + FeCl^2 + H^2.$$

Cette réaction a lieu même à la température ordinaire et est celle qui rend la présence du chlorure de magnésium tellement préjudiciable aux chaudières.

Une température plus élevée et une action voltaïque sont très favorables à cette réaction. Lorsqu'un large vase en fer battu est rempli de chlorure de magnésium rendu alcalin à l'aide de la magnésie et abandonné à lui-même pendant quelque temps, il se forme un précipité vert d'hydrate ferreux qui s'oxyde ultérieurement et devient rouge. Un couple de zinc et de platine placé dans le chlorure de magnésie et chauffé, détermine un abondant dégagement d'hydrogène.

La quantité de fer enlevée par le chlorure de magnésie dans le cas des vases en fer fondu, est très peu considérable, mais elle suffit pour communiquer au chlorure une coloration très intense.

Clair au début, le liquide devient par l'ébullition trouble et blanchâtre, grâce au gypse précipité qui est considérablement soluble dans une faible solution de chlorure de magnésium. Le fer dissous pendant l'opération ne s'oxyde pas par l'ébullition et n'est pas précipité par la magnésie présente dans le liquide, ni par l'excès de magnésie ajouté vers la fin de l'opération, mais reste en solution à l'état de chlorure ferreux qui se transforme, par le refroidissement du liquide, en hydrate ferreux. Celui-ci s'oxyde et communique au chlorure une série de colorations qui est bien connue des chimistes manufacturiers. On obtient souvent une coloration violette ou d'œillet, qui est détruite par l'addition d'eau.

On ne sait pas, jusqu'à présent, à quoi cette coloration est due. Il est probable que c'est un chlorure double de fer ferreux et de potassium ou de magnésium.

L'emploi de vases en fer fondu réduit considérablement la quantité de fer dissoute par le liquide. Pour séparer le fer, on le ramène par oxydation à l'état de sel ferrique qui peut être complètement précipité par la magnésie. Dans ce but, on fait bouillir le liquide presque jusqu'à la fin de l'opération. Le fer s'oxyde, et la coloration du chlorure de magnésium change de blanc trouble en jaune clair. A cette phase de l'opération, la vapeur a une odeur quelque peu acide.

On ajoute de la magnésie et on éteint le feu. Le liquide devient clair et prend une coloration verdâtre. Mis en liberté, il se solidifie entièrement.

Le sédiment au fond du vase est composé d'oxyde de fer, de gypse, de magnésie et de 30 pour 100 environ de chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium obtenu est très blanc, exempt de fer et de chlorure de calcium et contient 47 pour 100 $MgCl^2$.

SUR UNE LOÏ FONDAMENTALE DE THERMO-CHIMIE

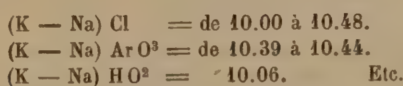
Par Clarence A. Seyler.

(*Chemical News*, 1er avril 1887.)

Un des traits les plus frappants des résultats chimico-physiques modernes est la démonstration, dans un composé, de propriétés qui sont la somme des propriétés de ses composants. En réalité, cette démonstration est une nécessité pour la théorie atomique, dans laquelle on suppose que les corps réagissent en proportions d'unités dont l'intégrité reste inviolable au travers de tous les changements. Jusque tout récemment, on considérait que la masse est la seule propriété dont cette inviolabilité est vraie. Les recherches modernes, cependant, l'ont révélée non seulement dans le cas des chaleurs moléculaires, mais dans celui des équivalents de réfraction, et, de la manière la plus

frappante, dans les volumes moléculaires. Kopp a montré que le volume moléculaire d'un liquide, à son point d'ébullition, est la somme de deux parties uniquement dépendantes de la nature de chaque composant et constantes pour chaque élément dans des composés similaires. Toutefois, la loi n'est observable que lorsque les corps sont comparés dans des états physiques semblables, et ne pourrait, en conséquence, être appliquée rationnellement aux solides. Jusqu'au moment ou Nicol fit le progrès important de les comparer en solution étendue, il trouva dans ce cas qu'il existe des différences de volume constantes dans la solution entre les sels de deux métaux avec des radicaux différents (1).

Ainsi :



(K — Na) Cl $=$ de 10.00 à 10.48.
(K — Na) ArO^3 $=$ de 10.39 à 10.44.
(K — Na) HO^2 $=$ 10.06. Etc.

La même chose est vraie pour les sels d'un couple de radicaux et des divers métaux.

Favre et Valson ont de même reconnu l'existence de ces différences constantes sous le nom de modules de densité.

La conclusion tirée de ces faits par Nicol est qu'en solution, les volumes des composés sont la somme de deux parties spéciales aux composants et constantes pour chaque radical dans un composé quelconque.

En outre, des différences constantes semblables ont été reconnues depuis le temps d'Andrews, de Favre et Silbermann, sous le nom de modules thermiques de substitution.

L'attention a été de nouveau ramenée sur ces différences par D. Tommasi, en 1882. Il a été reconnu qu'il existe des différences constantes entre les chaleurs de formation de la solution des divers métaux avec le même couple de radicaux. Ainsi :

H (Cl Br) Aq	$=$ 10.945	H (Cl I) Aq	$=$ 26.145
K —	$=$ 10.940	K —	$=$ 26.150
Na —	$=$ 10.930	Na —	$=$ 26.150
$\frac{Ca}{2}$ —	$=$ 10.940	$\frac{Ca}{2}$ —	$=$ 26.150
$\frac{Sr}{2}$ —	$=$ 10.940	$\frac{Sr}{2}$ —	$=$ 26.150
$\frac{Cu}{2}$ —	$=$ 10.940	$\frac{Cu}{2}$ —	$=$ 26.150

Favre et Silberman, et Tommasi ont appliqué ces faits à la prédiction des chaleurs de formation jusqu'alors non connues expérimentalement, quoique la loi n'ait pas encore dépassé les limites empiriques.

On observe une constance semblable des différences lorsqu'on compare les sels des radicaux divers avec le même couple de métaux. Par exemple :

I (K — Na) aq	$=$ 4.660	I $\frac{(Gr — Ca)}{2}$ aq	$=$ 4.020
Cl —	$=$ 4.650	Cl —	$=$ 4.020
Br —	$=$ 4.620	Br —	$=$ 4.020

Les données qui précèdent sont empruntées à la *Chimie thermale* de Muir, mais la seule conclusion qu'il en tire est qu'elles sont de nature à jeter de la lumière sur les différences entre les affinités des corps auxquels elles se rapportent (*Principes de Chimie*, p. 450).

Lothar-Meyer, dans un article sur les fondements de la thermo-chimie (Voyez *Chemical*

---

(1) *Chemical News*, t. 49, n° 1261.

News, XLVII, p. 265), montre que, relativement à la chaleur de neutralisation, elle consiste toujours « en deux parties dont l'une dépend uniquement de la nature de l'acide et l'autre de celle de la base ».

Ce fait, il le tire comme conclusion de la loi d'Andrews, que la différence entre les chaleurs de neutralisation de deux acides est constante, quelle que soit la nature de la base.

Je désire montrer que cette constatation est vraie, non seulement pour les chaleurs de neutralisation des acides et des bases, mais est en outre largement applicable à tous les cas de combinaison en solution, et que, de la sorte, nous pouvons obtenir une forme généralisée de la loi des modules de substitution. De l'existence de ces différences constantes, nous pouvons évidemment tirer une conclusion provisoire, semblable à celle de Nicol, à savoir que la chaleur de combinaison d'un composé est la somme de parties spéciales aux composants et constantes pour chaque atome du radical.

Si cela est vrai, nous pouvons parler de la « *chaleur de combinaison* » d'un élément sans plus ample qualification, puisque cette chaleur est indépendante du corps avec lequel il est combiné; chaque atome aurait un *équivalent thermal* constant exactement comme il a un équivalent de réfraction constant ou un volume atomique constant lorsqu'on fait les comparaisons dans des conditions similaires.

L'objet du présent mémoire est d'attirer l'attention des chimistes sur l'existence de cette loi générale et fondamentale de thermo-chimie pour calculer, aussi exactement que possible, les équivalents thermaux de chaque élément et appliquer la loi à l'élucidation des phénomènes de neutralisation.

Le terme d'équivalent calorifique a été, dès l'origine, appliqué par Favre et Silbermann à la chaleur dégagée par l'action de quantités équivalentes des halogènes sur chaque métal et variait suivant la nature de l'halogène.

Je propose d'appliquer le nom d'équivalent thermal aux chaleurs de combinaison constantes que je vais montrer calculables pour chaque élément.

Les données ci-dessus rapportées nous mettent en mesure de calculer les équivalents thermaux vrais des éléments, parce qu'il y a toujours plus d'équations que d'inconnues. Par exemple, les réactions suivantes suffiront :

$$(H, Cl)\,Aq = 39.315 \qquad (H, Cl, Am)\,Aq = 53.691$$
$$(4\,Am^3Cl) = 124.661$$

Si l'on admet en outre la vérité de la loi, que les radicaux dégagent ou absorbent la même quantité de chaleur dans tous les cas, nous pouvons écrire :

$$H + Cl = 39.315 \text{ d'où nous tirons } H = 16.963$$
$$H + Cl + Am = 53.691 \qquad Cl = 22.352$$
$$3\,Cl + 4\,Am = 124.661$$

D'ailleurs, sachant que (H, Br) Aq = 28,370, nous pouvons, par hypothèse, poser :

$$H + Br = 28{,}370,$$

d'où Br = 11,407.

De la même manière, nous obtenons I = — 3,793.

D'un autre côté, d'après les chaleurs de formation des chlorures des divers métaux, nous pouvons obtenir aisément leurs équivalents thermaux.

Ainsi, la chaleur de formation du chlorure de calcium étant 187,600, nous pouvons poser :

$$Ca + 2\,Cl = 187{,}600,$$

d'où nous déduisons pour l'équivalent thermal de Ca 142,896.

J'ai calculé de cette manière les équivalents thermaux de

Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Zu, Al, Ni, Co et Cu″.

D'ailleurs, si la loi ci-dessus est vraie, nous sommes fondés à calculer la chaleur de formation des chlorures, bromures ou iodures de chacun de ces métaux par la simple

addition de leurs équivalents thermaux. Voici quelques-uns des résultats de l'expérience et du calcul :

Calcul.	Expérience.
K + Br = 90.225	(K, Br) Aq = 90.230
Na + Br = 85.565	(Na, Br) Aq = 85.580
Ca + 2 Br = 165.700	(Ca, Br^2) Aq = 165.800

Les équivalents thermaux des métaux sont donnés dans une table à la fin du mémoire, et on verra qu'ils donnent des résultats d'une extrême approximation.

Le fer ferreux est, d'après le chlorure, 55,246, et ce nombre donne des résultats corrects avec le bromure et l'iodure.

L'équivalent thermal du fer ferrique est néanmoins tout à fait différent; il = 60,669.

Il est de même pour le thallium ; Th' thalleux = 16,128, tandis que Th''' thallique est 22,229. — L'étain stanneux Sn'' = 36,436, tandis que S'''' stannique = 67,762.

La valence d'un métal a, par conséquent, une influence sur son équivalent thermal, et l'accroissement de valence étant, dans tous les cas, accompagné d'un accroissement de la chaleur de combinaison, il n'est pas strictement correct de dire, par conséquent, que la chaleur de combinaison d'un élément est tout à fait indépendante de la manière dont il est combiné. Toutefois, cette chaleur est constante dans les classes de composés semblables.

La même qualification est nécessaire en parlant de l'équivalent de réfraction ou du volume atomique. Et d'après cela, nous pouvons parler de l'équivalent thermal du fer, ferreux ou ferrique, puisque cet équivalent est constant dans chaque classe. De même, dans le cas de l'étain, etc., nous devons mentionner si l'étain est stanneux ou stannique.

L'oxygène a un équivalent thermal qui est constant dans les hydrates.

Ainsi (K, O, H) Aq = 116,460, et par suite :

$$O = (K, O, H) - (K + H) = 20,679.$$

En agissant de même pour les hydrates de sodium, lithium, thallium, baryum, strontium et calcium, je trouve que dans tous ces hydrates l'oxygène a une valeur approximativement constante et s'élevant en moyenne à 20,645. La table suivante donne quelques-uns des résultats calculés pour montrer le degré de l'approximation :

	Calcul.	Expérience.	Erreur.
Na O H	111.766	111.810	»
Li O H	117.406	117.440	»
Tl O H	53.746	53.760	»
Ba O. H O	226.812	227.120	0.13 pour 100

Dans les oxydes des métaux qui précèdent, l'oxygène a une valeur constante, mais différente de celle qu'il présente dans les hydrates, et dont la valeur moyenne est 6,830. Cette valeur fournit des résultats tels que les suivants :

Na^2O	155.140	155.260
Li^2O	166.350	157.780
SrO	157.610	157.780

Le soufre dans les sulfhydrates et les sulfures a un équivalent thermal constant pour chaque classe, mais différent comme ceux de l'oxygène, tous deux étant, néanmoins, de fortes quantités négatives :

S	dans les sulfhydrates	30.520
	dans les sulfures	44.444

Il est à remarquer que le soufre et l'oxygène puissent offrir des valeurs différentes dans les deux classes de composés, quoique dans les deux ils soient, en apparence, combinés de la même manière.

Dans les sulfates, le soufre a aussi un équivalent thermal constant. En calculant sa valeur, nous rencontrons la difficulté de savoir si l'oxygène hydroxylique a la même valeur que l'oxygène non saturé. J'ai employé la valeur 20,645 pour l'oxygène saturé, comme dans KOH, et 6,830 pour l'oxygène non saturé, comme dans Ca = O, peut-être un peu sans garantie. Toutefois, ceci n'affecte pas la constance du nombre qui ressort à 125,536.

En employant cette valeur, nous pouvons calculer la chaleur de formation d'un sulfate quelconque, par exemple :

	Calculé.	Expérience.	Erreur.
Na^2SO^4	328.802	329.050	0.07 pour 100
Li^2SO^4	340.780	340.220	»
Tl^2SO^4	212.842	212.700	0.06 pour 100
$CaSO^4$	323.382	322.810	0.11 —
$MgSO^4$	322.682	322.590	»
$ZnSO^4$	248.582	248.500	»

On a de même les sulfates de Bu, Cd, Co, Ni, Fe″ et Cu″.

L'acide lui-même, toutefois, H^2SO^4, calculé d'après cette base, ne s'accorde pas.

$$Ag(H^2SO^4) = 210,770, \text{ tandis que } H^2 + S + O^4 = 214,412,$$

ce qui présente une différence de 3,642.

La même chose a lieu pour l'eau :

$$(H^2O)\,Aq = 68,360, \text{ tandis que } 2H + O = 54,571.$$

Il semble, d'après cela, que l'eau diffère de tous les autres hydrates, et le sulfate hydrique de tous les autres sulfates sous ce rapport.

Ainsi, les éléments de l'eau absorbent 13,78 calories de moins dans la décomposition des hydrates métalliques qu'ils n'en dégagent en se recombinant pour former l'eau.

De son côté, l'acide sulfurique absorbe 3,642 calories de moins dans sa décomposition que ses éléments n'en dégagent dans leur recomposition pour former les sulfates métalliques. Quelle que puisse être la cause de cette curieuse différence, elle a, comme nous le verrons, la plus vitale influence sur l'existence même du phénomène de la chaleur de neutralisation.

Lorsqu'on calcule l'équivalent thermal de l'azote dans les azotates métalliques, on trouve qu'il a deux valeurs dans les deux classes différentes d'azotates. Les azotates des métaux diatomiques sont nettement distincts de ceux des métaux du type monoatomique. En employant les valeurs de l'oxygène saturé et non saturé comme dans les sulfates, nous trouvons que dans les azotates des métaux monoatomiques, potassium, sodium et thallium, l'azote a une valeur constante de — 12,210, tandis que dans ceux des métaux diatomiques Ca, Sr, Mg, Cd, Zn, Ni, Co, Cu″, il a une valeur à peu près constante, mais seulement = — 2,196.

Le cas des azotates de lithium et d'argent présente une particularité : tous deux paraissent appartenir à la seconde classe plutôt qu'à la première, car l'équivalent thermal de leur azote s'accorde avec celui des azotates de la série diatomique, et non de la monoatomique.

D'après cela, ils sembleraient être $Li^2N^2O^6$ et $Ag^2N^2O^6$; leur formule serait double de celle qu'on admet généralement.

Calculée dans cette théorie, la chaleur de formation de l'azotate de lithium ressort à 224,014 — expérience 223,830; erreur 0,08 pour 100. La valeur employée ici pour le lithium donne des résultats corrects pour le bromure (calcul 91,305; — expérience 91,315), et aussi pour l'iodure (calcul 76,105; — expérience 76,100).

L'équivalent thermal de l'argent ne peut s'obtenir d'après le chlorure ou l'iodure, puisqu'ils sont insolubles dans l'eau. Mais calculé d'après le sulfate, nous le trouvons

Ag = — 8,843. Cette valeur donne pour la chaleur de formation de l'azotate d'argent, dans l'hypothèse de la composition $Ag^2N^2O^6$, le nombre 46,532; observation 46,600.

De là, nous pouvons inférer que le poids moléculaire de l'azotate d'argent est double de celui qu'on accepte ordinairement.

Que telle soit la réalité, ce n'est pas improbable d'après la position de l'argent dans le système périodique où il occupe une série de transition, et d'après son état de pseudo-monoatomique.

Une confirmation, qui tend à le prouver, a été récemment fournie par la préparation faite par Ditte des sels $AgKN^2O^6$ — $AgR6N^2O^6$ — $AgAmN^2O^6$ (1), dans lesquels un des atomes d'argent, $Ag^2N^2O^6$, est remplacé par un métal alcalin.

D'ailleurs, le lithium étant un des métaux nommés « éléments typiques, » il n'est pas surprenant qu'il puisse différer des autres métaux alcalins. Le tableau suivant présente un certain nombre des résultats du calcul pour les azotates :

	Calcul.	Expérience.	Erreur.
$NaNO^3$	96.252	96.220	»
$TlNO^3$	38.223	38.210	»
SrN^2O^6	215.214	215.200	»
MgN^2O^6	206.414	206.300	»
ZnN^2O^6	132.314	132.330	»
CdN^2O^6	115.810	116.120	0.2 pour 100

Les données pour les dithionates sont aussi à retenir. Je trouve que, dans ces sels, le soufre a une valeur constante approchée de 88,352.

Les résultats s'accordent bien pour K, Na, Sr, Ca, Cu, Mg, et même pour l'hydrogène, mais non pour le nickel et l'argent, dans lesquels la valeur paraît comprise entre 84,000 et 83,000.

Dans les sels halogènes d'ammoniaque, l'azote a un équivalent thermal constant — 18,294.

Dans les carbonates alcalins, le carbone est à peu près 95,604, différent de celui qu'il présente dans CO^2.

Dans l'acide chlorique, l'équivalent thermal du chlore est — 27,315, le même que dans le chlorate de potasse. — Dans les bromates et iodates alcalins, les valeurs du brome et de l'iode sont constantes et respectivement : Br = — 38,835 et I = + 4,559. — Ces chiffres peuvent être acceptés comme preuve que les halogènes n'ont pas la même valence dans les chlorates, etc., que dans les chlorures, bromures et iodures. Ceci peut servir à faire entrer la dernière paille dans la base de ces absurbes formules à chaînons d'oxygène qu'on peut voir encore étalées dans les pages des manuels.

Il est seulement utile de citer ici les quelques résultats d'apparence anormale.

L'équivalent thermal du manganèse est douteux.

On trouve d'après l'azotate	83.322
— le sulfate	83.286
— l'iodure	82.586
Tandis que d'après le chlorure	73.296 seulement.
De son côté l'Au''' offre d'après le chlorure	39.786
Mais d'après le bromure	29.231
Le plomb d'après le chlorure	31.266
— le bromure	31.696
Mais d'après l'azotate	33.672
Et d'après le dithionate	32.896

Maintenant, occupons-nous de présenter les phénomènes de neutralisation dans la lumière de cette loi. La réaction :

(1) *Ann. de chim. et de phys.* [6], t. 8, p. 418.

$$KOH + HCl = KCl + H^2O$$

développée thermalement est :

$$Ag(KDH, HCl) = Ag(HCl) + Ag(H^2O) - Ag(KOH) - Ag(HCl).$$

La réaction consiste en une redistribution durant laquelle chaque atome subit une décomposition et une recomposition. Si, conformément à la loi dont il s'agit, chaque atome dégageait dans la combinaison autant de chaleur qu'il en absorbe dans la décomposition, l'effet de chacun serait nul, et la neutralisation d'un acide par une base ne se présenterait avec aucun changement thermal. Mais ici se montre l'importance du fait signalé plus haut, que les éléments de l'eau dégagent 68,360 calories dans la recomposition, et n'absorbent, au contraire, que 54,371 seulement dans la décomposition. D'après cela, tandis que l'effet total de tous les autres atomes est nul, celui des éléments de l'eau dans leur redistribution est un dégagement de 13,789 calories. — De là, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

1° La véritable existence du phénomène de la chaleur de neutralisation d'un hydrate basique par un acide est due à la manière d'être anormale de l'eau. Les éléments, en s'unissant pour former l'eau, dégageraient-ils la même quantité de chaleur que dans tous les autres hydrates, il n'y aurait plus de résultat tel que la chaleur de neutralisation.

2° Toutes choses égales, la chaleur de neutralisation dépendrait seulement de la proportion d'eau mise en liberté dans la réaction. D'après cela, puisque les acides monobasiques libèrent une molécule d'eau et les bibasiques deux, il s'ensuit :

3° Que tous les acides monobasiques devraient, *ceteris paribus*, offrir la même chaleur de neutralisation égale à la différence entre la chaleur théorique et la chaleur réelle de formation de l'eau, c'est-à-dire de 68,360 à 54,571 ou 13,789.

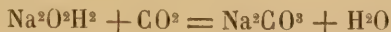
4° Que les acides bibasiques devraient avoir une chaleur de neutralisation constante égale au double de celle des acides monobasiques ou 27,578 calories.

Ces conclusions sont bien connues comme vraies pour les acides hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique et azotique, avec tous les hydrates basiques, — et aussi pour les acides chlorique, bromique et iodique, dans lesquels, ainsi que je l'ai montré, l'halogène a le même équivalent thermal que dans les sels métalliques. Leur chaleur de neutralisation est à peu près 13,780.

C'est aussi la vérité pour les acides dibasiques : dithionique, sélénieux, chloroplatinique et fluosilicique, dont la chaleur de neutralisation est à peu près 27,000 calories.

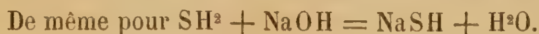
Dans le cas de l'acide sulfurique, comme nous l'avons vu, tandis que la décomposition de ses éléments absorbe seulement 210,770 calories, leur recomposition dégage 214,412 ou même plus, parce que son hydrogène est employé à produire de l'eau. D'après cela, quand l'acide sulfurique neutralise un hydrate basique, en plus des 27,578 dues à l'eau mise en liberté, il y a 3,642 calories dues à la redistribution des éléments de l'acide. Ceci porterait la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique à 31,220, et le nombre moyen des expériences est à peu près 31,347.

Dans le même sens, la réaction :



$$Na^2O^2H^2 + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2O$$

rend libre une molécule d'eau équivalente à 13,720 calories. Mais la décomposition de CO^2 absorbe — 102,840 calories, tandis que la recomposition de ces éléments en carbonate de soude dégage 109,329. D'où nous avons un surplus de 6,489 calories à ajouter aux 13,720, ce qui rend la chaleur de neutralisation égale à 20,209; observée 20,180.



De même pour $SH^2 + NaOH = NaSH + H^2O$.

Nous avons, pour la décomposition de SH^2, une absorption de — 9,300, tandis que

la recomposition dégage seulement 3,295, ce qui donne un effet total de — 6,005. Ce nombre doit être retranché des 13,720 dégagées par l'eau, ce qui donne 7,715 pour la chaleur de neutralisation — observée 7,740.

D'après ce qui précède, il apparaît que la loi sur laquelle est appelée l'attention dans ce Mémoire est une généralisation d'ensemble des lois empiriques d'Andrews et des modules de substitution. Les deux lois y sont comprises, et on peut la formuler ainsi :

Dans des composés semblables, un atome dégage ou absorbe dans la combinaison en solution une quantité de chaleur qui est constante, quelle que soit la nature du corps avec lequel il se combine (1), où tout atome a un équivalent thermal constant *dans des conditions semblables.*

Si les équivalents thermaux des atomes A, B, C sont respectivement α, β et γ, dans une classe de composés donnée, la chaleur de formation en solution H (2) de tout composé Ax, By Cz :

$$H = x\alpha + y\beta + z\gamma,$$

équation d'après laquelle, avec une table des équivalents thermaux, nous pouvons aisément calculer la chaleur de formation demandée de tout composé. L'ancienne loi des modules nous mettait à même de faire ce calcul, mais c'était une loi empirique et approximative, et Berthelot, si ma mémoire est fidèle, l'a condamnée comme appartenant à une période passée de la science chimique. Cependant, lorsqu'elle est bien comprise, elle devient la base de la loi des équivalents thermaux constants telle qu'elle vient d'être énoncée, et cette loi prise en considération avec les équivalents de réfraction constants, les volumes atomiques constants, les chaleurs et le travail d'Ostwald sur l'affinité me semble d'une importance théorique suprême.

Toute modification calorique, pendant une réaction chimique, consiste probablement en une première partie *obéissant à la loi dont s'agit* et en changements physiques secondaires dont nous ne pouvons, excepté en solution, la séparer.

Ce qui est nécessaire pour une plus complète généralisation des masses énormes de données thermo-chimiques, c'est une étude des modifications physiques qui s'y rapportent. Par conséquent, c'est aux expériences sur le rapport des changements caloriques, aux changement des proportions de désagrégation pendant les modifications physiques, telles que la fusion, l'évaporation et la solution, que nous devons demander un secours. Un essai pour trouver la relation entre la chaleur de fusion et la proportion de désagrégation a été fait par moi-même il y a déjà quelques années (*Chemical News*, XLIX, p. 1260), et quoique je ne puisse le tenir pour tout à fait réussi, c'est cependant, je le crois, un premier pas dans la bonne direction.

Il y a bien évidemment un champ des plus vastes pour des recherches expérimentales dans cette direction, et aussi sur la chaleur de dissolution des corps organiques dans les liquides autres que l'eau. Dans cette voie, nous trouverons la chaleur de formation des corps organiques en dissolution et nous pourrons ainsi leur appliquer la loi.

Pour conclure, je dois faire observer que l'équivalent thermal, de même que le volume atomique, etc., paraît être une fonction périodique du poids atomique.

---

(1) Cette assertion est peut-être discutable, en ce qu'elle paraît attribuer la chaleur dégagée à chaque atome séparément, au lieu d'une action correspondante et d'une réaction. Pour éviter une telle implication, il serait mieux de dire simplement que *la chaleur de combinaison* d'un composé *est séparable en parties constantes pour chaque élément* (*dans des conditions semblables*), et que *ces constantes sont appelées les équivalents thermaux des atomes dans une classe de composés donnée.* Ceci est une simple constatation d'un fait, indépendante de toute théorie.

(2) *Heat*, chaleur. (*Note du traducteur.*)

Table des équivalents thermaux.

H............	= 16.963	Br′..	= 11.407	Tl′..............	= 16.128
Li...........	= 79.898	I′....	= — 3.793	O dans les hydrates..	= 20.645
Na............	= 74.158	Fe″..	= 55.246	O dans les oxydes...	= 6.830
K............	= 78.818	Co...	= 50.116	C dans les carbonates.	= 95.600
Zn............	= 68.096	Ni...	= 48.996	S dans M S H.......	= — 30.520
Cd............	= 51.596	Mu...	= 83.300?	S dans M^2S........	= — 44.444
Hg............	= 15.156	Su″...	= 36.436	S dans les dithionates	= 88.352
Fe‴...........	= 60.669	Al‴..	= 170.769	Br^{IV}.............	= — 38.835
C.............	= 95.600	Tl‴..	= 22.229	Cl^5 dans les chlorates.	= — 27.315
Su^{IV}..........	= 67.762	Mg...	= 142.196	Az dans les sels amm.	= — 18.294
Pb............	= 33.672?	Ca...	= 142.896	Ar dans M Ar O^3.....	= — 12.210
S, dans les sulfates.	= 125.536	Sr...	= 150.996	Ar dans M″Ar^2O^6....	= — 2.196
Cl′............	= 22.352	Ba...	= 151.596	I^v...............	= + 4.559

En offrant la table n° 1 ci-dessus, je ne regarde pas les nombres comme définitifs ; mais la plupart, en particulier ceux qui sont relatifs aux non-métaux variables, peuvent être modifiés comme l'exige la loi bien comprise. Dans leur emploi, je ne crois pas que nous fassions aucune assertion théorique autre que celle incluse dans l'emploi des équivalents de réfraction tout semblables et des « volumes atomiques » ainsi nommés. Pour le moment, ils indiquent simplement que la chaleur de combinaison due à l'action et la réaction des atomes est séparable en parties constantes sous certaines conditions pour chaque élément et que ces parties sont les équivalents thermaux ci-dessus indiqués.

Il est difficile de se former un concept vraiment scientifique d'une telle séparation, mais ceci ne fait qu'augmenter l'importance d'une possibilité de ce genre, et le présent mémoire, j'en ai l'espérance, attirera l'attention des chimistes sur un fait qui ne saurait être négligé dans les essais pour établir la véritable nature des modifications de l'énergie-chaleur qui accompagnent l'action chimique.

Sur une loi fondamentale de la thermo-chimie.

Par A. Seyler.

(*Chemical News*, 15 avril 1887.)

A l'Éditeur des Chemical News.

Monsieur, permettez-moi de corriger une ou deux erreurs dans mon mémoire inséré aux *Chemical News* (volume LV, p. 144) (voir le *Moniteur scientifique* dans le présent numéro), que je n'ai malheureusement pas reconnues d'abord.

En revoyant mes premiers calculs, je trouve que l'anomalie supposée exister dans le cas des nitrates disparaît à l'examen, la valeur pour Na Az O^3 étant donnée par erreur de 96,220 au lieu de 106,220. Ceci ramène tous les nitrates des métaux monades, excepté le thallium, en concordance avec les métaux dyades. Le thallium lui-même s'accorderait si sa chaleur de formation était 48,210 au lieu de 38,210, comme elle est sans aucun doute.

De plus, je trouve que la valeur 124,661 pour la réaction :

$$4\ Am + 3\ Cl,$$

que j'ai prise pour point de départ du calcul, est la moyenne des résultats de Thomsen et Favre. Comme ces résultats diffèrent grandement, il est préférable de prendre uniquement le résultat de Thomsen 119,163. Cela conduit à augmenter les valeurs des équivalents thermaux de 1.146 par monade et du double pour les métaux dyades, en même temps que les valeurs des non-métaux doivent être changées, — mais non cependant au point d'affecter matériellement les résultats ultérieurs.

Quelques-uns des changements les plus importants sont les suivants :

H = 18.619	O (dans les hydrates)	=	17.392
Cl = 20.706	(dans les oxydes)	=	3.600
Br = 9.751	S (dans MSH)	=	— 33.938 environ.
C = 101.981 (dans M^2CO^3)	(dans M^2S)	=	— 47.600
N = 5.751 (dans tous les nitrates)	(dans M^2SO^4)	=	135.384

D'autres modifications sont faciles à faire.

Mon objet, dans le mémoire ci-dessus mentionné, a été simplement d'attirer l'attention sur la loi et de montrer comment on peut calculer les équivalents thermaux.

Sur une loi fondamentale de thermo-chimie.

Par Sp. Pickering.

(*Chemical News*, 20 mai 1887.)

Mon attention a été appelée sur un mémoire paru dans les *Chemical News*, LV, 144, sous le titre que je viens de rappeler, et dans lequel l'auteur arrive à la conclusion que chaque atome a un « équivalent thermal » constant, ou chaleur de combinaison, lorsque les différents atomes sont comparés dans des conditions similaires. Ces « équivalents », l'auteur les calcule pour les divers atomes et s'applique ensuite à montrer que la chaleur de formation des composés calculée d'après les constantes s'accorde très complètement avec les valeurs observées.

La marche suivie pour calculer les constantes est la suivante :

$$[\text{H Cl}]\ \text{Ag} = 39.315 \qquad [\text{H Cl Am}]\ \text{Aq} = 53.691.$$
$$[4\ \text{Am}\ 3\ \text{Cl}] = 124.661$$

Puis, en admettant la vérité de la loi que les radicaux dégagent ou absorbent la même quantité de chaleur dans tous les cas, on peut écrire :

$$\text{H} + \text{Cl} = 39.315 \qquad \text{H} + \text{Cl} + \text{Am} = 53.691$$
$$4\ \text{Am} + 3\ \text{Cl} = 124.661$$

d'où nous déduisons :

$$\text{H} = 16.963$$
$$\text{Cl} = 22.352$$

En outre, sachant que Aq [H,Br] = 30.370, nous pouvons, par hypothèse, supposer H + Br = 28.370, d'où Br = 11.407.

De la même manière, nous obtenons I = — 3.793.

D'ailleurs, d'après les chaleurs de formation des chlorures des divers métaux, nous pouvons obtenir aisément leurs équivalents thermaux.

Ainsi, la chaleur de formation du chlorure de calcium étant 137.600, nous pouvons poser Ca + 2 Cl = 187.600, d'où l'on déduit l'équivalent thermal de Ca = 142.896.

On a calculé de la sorte les équivalents thermaux de Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mq, Cd, Zn, Al, Ni, Co et Cu.

Mais si la loi ci-dessus est vraie, nous devons être en état de calculer la chaleur de formation des bromures ou des iodures de chacun de ces métaux, en ajoutant simplement leurs équivalents thermaux.

Voici les résultats de l'expérience et du calcul pour quelques-uns de ces composés :

Calcul.	Expérience.
K + Br = 90.225	[K,Br] Aq = 90.230
Na + Br = 85.565	[Na,Br] Aq = 85.580
Ca + 2 Br = 165.700	[Ca,Br^2] Aq = 165.800

Je donne la citation en entier, parce que je suis entièrement incapable de comprendre comment les trois équations peuvent être combinées de manière à fournir les résultats indiqués, ou même des résultats d'une nature plus simple que la somme algébrique de six ou sept quantités inconnues; d'ailleurs, je comprends ceci beaucoup mieux que les valeurs quelconques prises par l'auteur pour les deux dernières réactions ci-dessus mentionnées, et les valeurs quelconques qu'il avaient conséquemment obtenues pour H et Cl l'auraient conduit précisément aux mêmes résultats.

Le travail complet n'est, en fait, qu'un trompe-l'œil concordant avec la vérité, qu'il y a une différence thermale constante (dans les solutions étendues) entre deux radicaux similaires, différence indépendante de la nature de l'autre radical, avec lequel ils peuvent être combinés; les valeurs « calculées » sont simplement une reproduction des valeurs expérimentales, *plus* une petite somme d'erreurs accumulées pendant les opérations arithmétiques au travers desquelles elles ont passé.

Je pourrais recommander à l'auteur de se reporter au tome LIV des *Chemical News*, p. 217, où il trouvera le principe du professeur Armstrong, principe applicable dans le cas actuel :

« N'ayez pas une foi trop absolue dans les constantes. »

CONTRIBUTIONS A L'ESSAI DE LA QUININE

Par M. O. Hesse (1).

(*Pharmazeutische Zeitung*, 1887, n° 37.)

Ainsi que l'on sait, la question de l'essai de la quinine a été récemment remise en discussion à la suite de la découverte que M. de Vrij a faite de ce fait connu depuis longtemps que le sulfate de quinine commercial contient du sulfate de cinchonidine, découverte à laquelle ce chimiste s'efforce d'attribuer une importance qu'elle n'a eu et n'aura jamais. La polémique qu'il a engagée à ce sujet, en se basant sur des résultats peu exacts de l'analyse optique, a eu pour conséquence de conduire plusieurs chimistes à étudier de plus près la méthode que donne la pharmacopée pour essayer la quinine.

Il y a quelques semaines, M. Vulpius croyait pouvoir annoncer que la méthode d'essai à l'oxalate, de Schäfer, résout la question d'une façon aussi favorable que possible. Mais le fait que, peu de temps après, M. Schäfer substituait à cette méthode celle de l'essai au tétrasulfate, qui donnait *de meilleurs résultats encore*, prouve suffisamment que l'essai à l'oxalate est bien loin d'être exempt de tout défaut.

Ceci étant, et pour répondre aux demandes qui m'avaient été adressées, j'ai décidé de faire quelques recherches dans cette voie. Mais avant d'entrer dans le détail de l'essai de la quinine, je crois nécessaire d'établir quels sont les alcaloïdes qui se forment au cours de la fabrication du sulfate de quinine et de rechercher à quel point l'assertion de M. de Vrij est vraie, que la présence éventuelle de ces alcaloïdes réduit la valeur thérapeutique du sulfate de quinine.

D'après mes observations, le sulfate de quinine chimiquement pur, par conséquent, exempt d'hydroquinine, cristallise en aiguilles lourdes. En employant certains moyens mécaniques, il peut être obtenu sous une forme plus légère, mais la masse est bien loin de cet état floconneux et léger que présente le sulfate de quinine obtenu de la manière usuelle. Il en résulte que ce dernier doit sa légèreté à la présence d'autres corps, notamment des sulfates d'hydroquinine et de cinchonidine. Les sulfates du groupe cinchonidine peuvent être séparés du sulfate de quinine sans affecter l'état léger de celui-ci, pourvu qu'il contienne une quantité suffisante de sulfate d'hydroquinine.

---

(1) Notes précédentes de l'auteur. — Sur le sulfate de quinine, août 1886, pages 925 et 926. — Sur l'essai du sulfate de quinine par le chromate de potasse, mai 1887, p. 602 et 604.

Sous l'influence des sulfates de cinchonine et de conchinine, le sulfate de quinine ne prend pas cette forme légère ; il ne manifeste surtout aucune tendance à cristalliser avec ces sulfates.

Abstraction faite de l'hydroquinine qui s'approche excessivement, au point de vue chimique, de la quinine, et des traces des sulfates d'hydrocinchonidine et d'homocinchonidine qui se trouvent quelquefois dans le sulfate de quinine normal, on n'a à tenir compte que de la cinchonidine contenue souvent en quantité considérable dans l'écorce qui sert à la fabrication de la quinine. Les écorces de Ceylan notamment, qui prédominent dans le commerce, sont celles qui sont les plus riches en cet alcaloïde. Malgré cette circonstance défavorable, les fabriques de quinine les plus anciennes préparent avec ces écorces du sulfate de quinine qui ne contient que de très petites quantités de sulfate de cinchonidine.

Il est hors de doute que, grâce aux procédés de fabrication peu perfectionnés, le sulfate de quinine qui se fabriquait jadis avec des écorces de qualité supérieure, quant à leur teneur en cinchonidine, contenait toujours plus de sulfate de cinchonidine que le sulfate de quinine fabriqué actuellement. Nous trouvons que déjà, de ce temps-là, la teneur du sulfate en cinchonidine était déterminée par des méthodes prescrites. Que je sache, la méthode Liebig était celle qui était la plus usitée. Mais, comme je l'ai démontré autre part, cette méthode ne permet de déterminer la teneur en sulfate de cinchonidine, que quand celle-ci dépasse 10 pour 100. Il est donc très probable que la fonction thérapeutique du sulfate de quinine était effectuée par un produit qui contenait au moins quelques centièmes de sulfate de cinchonidine. Or, ainsi que l'on sait, le sulfate de cinchonidine agit de même que le sulfate de quinine, même quand il a un quart de la force du dernier. Ceci posé, il faut reconnaître que la présence de quelques centièmes de sulfate de cinchonidine dans le sulfate de quinine ne peut pas être regardée comme portant préjudice à la valeur thérapeutique de celui-ci et ne doit peut-être entrer en ligne de compte qu'au point de vue purement pécuniaire.

La question pécuniaire et le fait que primitivement la cinchonidine n'était pas séparée de la quinine ont décidé M. de Vrij à émettre l'avis que les deux alcaloïdes ne doivent pas être séparés l'un d'avec l'autre, la séparation des alcaloïdes de la quinine ne pouvant pas être effectuée en général. On sait que cette conception l'a conduit à la découverte du « quinetum ». M. de Vrij définit le « quinetum » comme un mélange constant des alcaloïdes obtenus de l'écorce de *cinchona succirubra*, mélange qui a un pouvoir rotatoire constant de $[\alpha]\, j = 38^{\circ}$; tandis qu'en réalité, le quinetum est un mélange accidentel d'alcaloïdes, tel que le fournit l'écorce, et déviant à gauche, mais d'une manière aussi peu constante que possible. Une partie de ce mélange est obtenue en combinaison avec l'acide sulfurique et circule dans le commerce sous le nom de *quinetum sulfuricum*. Celui-ci forme des minces aiguilles incolores et a une grande ressemblance avec le sulfate de quinine, de sorte que l'on s'en sert pour adultérer et même pour remplacer le sulfate. Que le quinetum sulfuricum puisse être substitué au sulfate de quinine, M. de Vrij l'a bien annoncé en 1877. Mais, paraît-il, la pratique de cette substitution ne devait d'abord être étendue qu'aux populations non civilisées et demi-civilisées.

Comme M. Vulpius semble ne pas bien connaître la nature des préparations dites quinetum, je me permets de donner à cette place les résultats de quelques analyses effectuées sur ces substances :

Quinetum.

	Hesse, 1875.	Oudemans, 1879.
Quinine	14.26	6.1
Cinchonidine	35.29	22.9
Cinchonine	21.08	37.0
Quinamine	trace.	4.5
Alcaloïdes amorphes	21.06	21.2
Carbonate de soude	»	2.9
Acide sulfurique	1.21	»
Eau	6.01	2.7

Quinetum sulfuricum.

Sulfate de quinine	14.14	11.91
Sulfate de cinchonidine	62.92	61.17
Sulfate de cinchonine	22.94	26.22

Dans un autre échantillon de quinetum, Oudemans a trouvé 1,1 pour 100 de quinamine, 0,3 pour 100 de conquinamine et 0,5 pour 100 de conquinine.

On voit que la quinine, qui détermine surtout la valeur thérapeutique des écorces de quinquina, se trouve en bien petite quantité dans les préparations dites quinetum, et que le quinetum sulfuricum, que l'on prétend être comparable au sulfate de quinine, contient non moins de 87 pour 100 d'alcaloïdes étrangers, dont 63 pour 100 environ de sulfate de cinchonidine.

Très semblable à cette préparation est le sulfate de quinine que le gouvernement britannique fait fabriquer dans ses factoreries aux Indes. D'après Hooper, ce sulfate contient 40,88 pour 100 de sulfate de cinchonidine et 59,12 pour 100 de sulfate de quinine. Et M. de Vrij trouve tout cela parfaitement convenable !

Mais, lorsqu'il en est ainsi, quelle valeur faut-il attacher à l'assertion de M. de Vrij, qu'une petite proportion de sulfate de cinchonidine porte un grave préjudice à la valeur thérapeutique du sulfate de quinine ?

Je suis d'accord avec M. Vulpius sur ce point qu'une préparation, qui circule dans le commerce sous le nom de sulfate de quinine et s'emploie comme tel, ne doit contenir des alcoloïdes étrangers que dans des proportions très limitées. C'est pour cette raison que je me suis prononcé contre la méthode d'essai que l'on trouve dans la pharmacopée allemande. Plus tard (1), j'ai indiqué une méthode pour reconnaître la moindre quantité de cinchonidine dans le sulfate de quinine. En m'appuyant sur des observations de longue date, j'ai proposé en 1882, à la commission de la pharmacopée (Pharmakopöe-Kommission), non seulement une méthode pour découvrir le sulfate de cinchonidine dans le sulfate de quinine, mais j'y ai joint une communication dans laquelle j'ai traité cette méthode au point de vue théorique. Malgré cela, ma méthode n'a réuni que le suffrage de MM. Otto et Fehling, les autres membres de la commission s'étant prononcés pour la méthode Kerner.

La méthode proposée par moi était ainsi formulée :

Prendre 1 *gramme de sulfate de quinine desséché à* 100°, *agiter avec* 20 *centimètres cubes d'eau à* 60°, *filtrer après refroidissement, introduire* 5 *grammes de la portion filtrée dans un tube à essais pas trop étroit, ajouter* 2 *centimètres cubes d'éther et* 5 *gouttes d'ammoniaque, fermer le tube et bien agiter. Une solution éthérée claire est ainsi obtenue qui ne doit pas laisser déposer des cristaux.*

Jai laissé à la commission le soin de décider de la durée de l'expérience, et de la teneur admissible du sulfate de quinine en sulfate de cinchonidine.

Cette méthode est basée sur ce fait, malheureusement peu connu auparavant, que la combinaison de quinine et de cinchonidine contenue dans le sulfate de quinine se décompose à 100° et que l'état du sulfate devient dans ces conditions tel que l'eau peut réagir sur la totalité de sulfate de cinchonidine. Au contact de l'eau, les deux sulfates se combinent partiellement entre eux, mais la plus grande partie du sulfate de cinchonidine se dissout, tandis que le sulfate de quinine reste à peu près insoluble. S'il était possible de laisser le sulfate de quinine complètement indissous, on n'aurait pas à craindre une séparation ultérieure d'une portion de sulfate de cinchonidine dissous. Mais, à la température de 60°, une certaine quantité de sulfate de quinine se dissout qui retient, par le refroidissement, une petite quantité de sulfate de cinchonidine, suivant la solubilité de la combinaison double. Par cette extraction, on n'obtient donc pas la totalité de sulfate de cinchonidine en solution. Quoi qu'il en soit, cette méthode d'extraction est toujours

(1) *Liebig's Annales*, t. 205, p. 219, note.

plus efficace que celle qui consiste à faire bouillir le sulfate avec de l'eau, ou, en général, à le dissoudre dans de l'eau bouillante. Dans le dernier cas, non seulement une décomposition du sulfate de quinine a lieu accompagnée d'une séparation de quinine, mais encore, la presque totalité de sulfate étant dissoute, une plus grande quantité de sulfate de cinchonidine devient latente par la cristallisation.

Pour cette raison, je ne trouve pas convenable la modification apportée par M. Schäfer dans ma méthode primitive d'essai de quinine. Je ne peux pas non plus approuver l'avis émis par M. Schäfer suivant lequel toutes les méthodes qui ne comprennent pas la dissolution complète du sulfate de quinine ne sont bonnes à rien.

Quant aux autres méthodes d'essai de quinine annoncées ces derniers temps, celle dite de saturation et proposée par M. Kremel est très sensible. Seulement, comme chaque méthode de titration, elle a pour point de départ la supposition que la solution contient précisément la combinaison que l'on cherche à titrer. Mais, comme dans ce cas, cette condition n'est pas remplie, toute la méthode devient dès lors inutilisable.

La méthode d'essai au bisulfate, proposée par M. de Vrij, donne au contraire de très bons résultats, si elle est réalisée suivant la modification que j'y avais apportée. Mais elle exige l'emploi d'un éther très pur, comme tout essai de cinchonidine en général qui est effectué à l'aide de l'éther. La modification apportée dans cette méthode par M. Schäfer est moins heureuse, parce que, par l'évaporation de la solution éthérée, un état de concentration est atteint qui empêche la cristallisation des alcaloïdes respectifs. C'est à cette cause qu'il faut attribuer le fait que M. Schäfer n'a pas réussi à obtenir des cristaux de cinchonidine en opérant sur un sulfate de quinine qui contenait 2 pour 100 de sulfate de cinchonidine. Je noterai encore que le « cinchonidin purum » obtenu par la méthode d'essai au bisulfate, modifiée par M. Schäfer, n'est qu'une combinaison de 1 molécule de quinine et de 2 molécules de cinchonidine. Comme je l'avais fait observer à une autre occasion, cette méthode fournit des résultats par trop élevés, quand la teneur en cinchonidine de la quinine est petite, et par trop bas, quand la teneur en cinchodinine est plus grande. Mais, somme toute, les résultats sont satisfaisants, et la méthode présente encore l'avantage de les fournir en une seule opération, et c'est en quoi elle diffère de la méthode d'essai par cristallisation du docteur Paul, méthode qui nécessite une cristallisation réitérée du sulfate de quinine.

Ainsi que l'on sait, c'est M. le docteur Paul qui a appelé le premier l'attention sur la teneur considérable du sulfate de quinine en cinchonidine. Son procédé pour déterminer celle-ci consistait à dissoudre 5 grammes de sulfate de quinine dans 150 centimètres cubes d'eau bouillante, à laisser refroidir et à agiter avec de l'ammoniaque et de l'éther l'eau-mère résultant de la cristallisation du sulfate de quinine. Le sulfate cristallisé était de nouveau dissous dans 100 centimètres cubes d'eau bouillante, l'eau-mère agitée avec de l'ammoniaque et de l'éther et ainsi de suite, jusqu'à ce que la solution éthérée cessât de laisser déposer des cristaux. Ces cristaux, que M. Paul prenait pour de la cinchonidine pure, étaient composés, eux aussi, par la combinaison indiquée plus haut. Ceci faisait que la teneur en sulfate de cinchonidine du sulfate ne quinine obtenue par cette méthode était toujours par trop élevée, bien qu'elle fût jusqu'à un certain point réduite par l'impossibilité de tirer la totalité de cinchonidine, à cause de grands volumes d'éther à employer. Si l'on concentre les eaux-mères de façon à ce que les quantités d'éther à employer puissent être réduites en conséquence, on obtient des résultats plus favorables.

Je procède de la manière suivante :

5 grammes de sulfate de quinine sont dissous dans l'eau bouillante, et après refroidissement, l'eau-mère est séparée. Le précipité solidifié est de nouveau introduit dans le ballon et dissous dans 120 centimètres cubes d'eau bouillante et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'eau ait cessé de tirer de la cinchonidine. Avec un sulfate qui contient 5 pour 100 de sulfate de cinchonidine, l'opération doit être répétée au moins trois fois, et avec un sulfate de quinine qui en contient 9 pour 100, au moins cinq fois. Dans le premier cas, trois cristallisations sont à opérer, et dans le dernier cas, il en faut au moins cinq. Les eaux-mères obtenues par les trois premières cristallisations sont éva-

porées ensemble à presque siccité. Le résidu est dissous dans de l'acide sulfurique étendu, la dissolution (mise à 20 centimètres cubes avec de l'eau) agitée avec de l'éther (16 centimètres cubes) et un excès d'ammoniaque, et la masse cristalline qui se dépose, recueillie après 24 heures. Les eaux-mères résultant de la cristallisation ultérieure sont évaporées, et les 8 centimètres cubes environ de solution obtenus sont agités avec 2 à 3 centimètres cubes d'éther et une quantité suffisante d'ammoniaque; les cristaux déposés pendant 24 heures sont reçueillis et ajoutés à ceux obtenus dans l'opération précédente.

Je donne ici, à titre de comparaison, les résultats obtenus par la méthode d'essai au bisulfate et celle d'essai par cristallisation.

L'essai I a été fait sur un sulfate de quinine français, et l'essai II sur un sulfate allemand.

Essai au bisulfate.

	Cristaux.	Sulfate de cinchonidine.
I	0.534	8.94 pour 100.
II	0.302	5.09 —

Essai par cristallisation.

	CRISTAUX.					
	1. 2. 3.	4.	5.	6.	Total.	Sulfate de cinchonidine.
I	0.505	0.046	0.007	0	0.558	9.34 pour 100.
II	0.262	0.015	0	—	0.277	4.64 —

On voit que les deux méthodes donnent des résultats à peu près concordants, de sorte que l'on peut se servir de l'une ou de l'autre.

Du reste, je ferai observer que la combinaison de cinchonidine obtenue du sulfate de quinine commercial à l'aide de l'essai au bisulfate contient de l'hydroquinine, quelquefois des traces d'hydrocinchonidine et d'homocinchonidine. C'est pour cette raison que l'analyse optique pratiquée sur la portion cristallisée indique une teneur en quinine qui est au-dessous de la teneur réelle du sulfate. Dans l'essai par cristallisation, cet inconvénient a moins d'importance, attendu que l'hydroquinine, qui influence principalement sur cette détermination, n'est pas concentrée dans l'eau-mère.

L'essai au chromate proposé par M. Vrij est très peu approprié à la détermination quantitative de la cinchonidine, bien qu'il permette déjà de découvrir la présence de celle-ci, quand la teneur en sulfate de cinchonidine du sulfate de quinine n'est que de 0,3 pour 100. La cause qui rend difficile l'utilisation de cette méthode, c'est que, par l'augmentation de la teneur en sulfate de cinchonidine, il passe au chromate de quinine, tantôt une moindre quantité, tantôt une plus grande quantité de cinchonidine. C'est aussi à cette cause que revient le fait que, dans un sulfate de quinine qui contenait 2,7 pour 100 de sulfate de cinchonidine, je n'ai pas obtenu aussitôt le trouble du liquide par une goutte de soude caustique, en suivant la modification apportée par M. Schlickum dans l'essai au chromate; et ce n'était qu'au bout d'une heure environ, que des cristaux commençaient à se former. Les cristaux qui se forment éventuellement, par l'essai au bichromate, dans l'eau-mère ne sont pas composés de cinchonidine, mais, comme je l'ai mentionné autre part, d'une combinaison de 7 molécules de celle-ci et de 1 molécule de quinine.

Même avec la plus nouvelle méthode, avec celle d'essai à l'oxalate, le précipité qui se forme dans l'eau-mère par l'action de la soude caustique n'est pas de la cinchonidine pure, comme le supposait primitivement M. Schäfer, mais bien de la cinchonidine, contenant de la quinine, ce que du reste Schäfer a reconnu lui-même plus tard. La quantité de quinine contenue dans le « cinchonidin purum » semble être très considérable. J'arrive à cette conclusion par le fait que ce précipité dissous dans un excès d'acide sulfurique étendu forme une solution ayant une fluorescence bleue très

accentuée, et que, par l'addition de chlorure de chaux et d'un excès d'ammoniaque, cette solution prend une coloration verte intense.

Examinons de plus près cette méthode d'essai. La description du *modus operandi* porte :

2 *grammes de sulfate de quinine cristallisé sont dissous dans un petit ballon gradué, dans* 55 *centimètres cubes d'eau distillée bouillante et additionnés de* 0 *gr.* 5 *d'oxalate neutre de potasse cristallisé, dissous dans* 5 *centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute de l'eau de façon que le contenu du ballon pèse* 62 *gr.* 5 *(c'est-à-dire l'eau évaporée est restituée de façon que le tout forme un volume de* 60 *centimètres cubes), on laisse refroidir le ballon pendant une demi-heure dans de l'eau à* 20° *centigrades, en agitant le contenu. On filtre ensuite. Si le sulfate de quinine examiné contient moins de* 1 *pour* 100 *de sulfate de cinchonidine, la portion filtrée reste claire étant mélangée avec une goutte de soude caustique officinelle. Si, au contraire, la teneur du sulfate de quinine en sulfate de cinchonidine est de* 1 *pour* 100 *ou qu'elle dépasse ce chiffre, la portion filtrée devient, dans les mêmes conditions, trouble ou laisse déposer de la cinchonidine pure.*

Dans la détermination quantitative, ce précipité éventuel doit être recueilli au bout de 12 heures, bien lavé et séché. Pour chaque 100 centimètres cubes de solution, il faut ajouter au poids du précipité 0 gr. 040, comme correction de la quantité de cinchonidine qui reste en solution, ou 0 gr. 066, quand la teneur en sulfate de cinchonidine de sulfate de quinine dépasse 4 pour 100. Dans ce dernier cas, la solution doit être maintenue à un état de concentration qui est de 1 à 50.

On a objecté à cette méthode que la quantité d'oxalate employée pour précipiter la quinine est trop petite. Mais cette objection n'a pas d'importance, attendu que l'oxalate de potasse ne contient, dans des conditions normales, que 1 molécule d'eau de cristallisation (1) et il en faut, par conséquent, 0 gr. 42, quand le sulfate contient, par exemple, 15 pour 100 d'eau de cristallisation, ou 0 gr. 47 quand le sulfate contient $2H^2O$. Pour un sulfate de quinine qui contient 7 molécules $1/2H^2O$ ou 15,3 pour 100, il suffit de 0 gr. 5 d'oxalate, même contenant 3 molécules H^2O. Comme ce sel rend, à 100° centigrades, 2 molécules H^2O, on peut parer à tout inconvénient en n'employant que de l'oxalate de potasse chauffé à 100° centigrades.

L'autre point faible de l'essai à l'oxalate, c'est la durée prescrite du refroidissement. Comme l'a fait observer Vulpius, l'espace d'une demi-heure ne suffit pas toujours, par un volume du liquide de 60 centimètres cubes, pour réduire à 20° centigrades la température à l'intérieur de la masse ; à plus forte raison, cet espace de temps ne suffit-il pas quand on a à opérer sur 180 ou même 250 centimètres cubes de liquide. C'est pour cela que, dans mes expériences, je laissais toujours refroidir le liquide pendant une heure.

Comme l'a fait voir M. Schäfer, l'oxalate de quinine est presque insoluble dans une solution qui contient un peu d'oxalate de potasse, tandis que l'oxalate de cinchonidine y est très facilement soluble.

En mélangeant une solution aqueuse d'oxalate de quinine, saturée à froid, avec la solution de sulfate de potasse et d'excès d'oxalate de potasse résultant de l'essai, l'oxalate de quinine dissous se précipite d'une façon tellement complète, que la portion filtrée ne forme pas de précipité avec une goutte de soude caustique. Par l'échauffement du liquide, l'oxalate de quinine se dissout, mais il se dépose de nouveau par le refroidissement. Si l'on ajoute maintenant à la masse 1 pour 100 de sulfate de cinchonidine (0 gr. 02 de sulfate de cinchonidine pour 60 centimètres cubes de liquide contenant 2 grammes de sulfate de quinine) et que l'on chauffe derechef, l'oxalate de quinine précipité et le sulfate de cinchonidine ajouté se dissolvent ; mais, par le refroidissement, il se dépose une quantité d'oxalate de quinine beaucoup moins considérable qu'aupara-

(1) Jusqu'à présent je n'ai pas réussi à obtenir l'oxalate aux 3 molécules d'eau de cristallisation mentionné par Bérard.

vant, ce qui prouve que le sel de cinchonidine agit comme dissolvant sur l'oxalate de quinine.

Il en résulte que, lorsqu'un mélange de sulfate de quinine et de sulfate de cinchonidine est précipité par l'oxalate de potasse, l'oxalate de cinchonidine formé retient dans la solution-mère une certaine quantité de quinine et que le précipité formé dans cette solution-mère par l'addition d'une goutte de soude caustique ne peut pas être, par conséquent, composé de cinchonidine pure. D'autre part, l'oxalate de quinine précipité entraîne aussi une certaine quantité de cinchonidine. Malheureusement, les quantités de quinine restant dans la solution-mère et celles de cinchonidine entraînées par le précipité semblent être tout à fait accidentelles.

Un sulfate de quinine chimiquement pur a donné, par cette méthode d'essai, une portion filtrée dans laquelle la soude caustique n'a produit de précipité ni immédiatement, ni au bout de 12 heures. En employant 1/2 pour 100 de sulfate de cinchonidine, il s'est formé immédiatement un trouble, et dans l'espace de 12 heures, le précipité correspondant, en employant 1 pour 100 de sulfate de cinchonidine, le trouble et le précipité n'ont pas été plus grands que dans le cas précédent. Mais, en employant 2 pour 100 de sulfate de cinchonidine et plus, il se formait un précipité volumineux qui n'était pas pourtant toujours en relation directe avec les quantités de sulfate de cinchonidine employées, de sorte que les volumes des précipités ne fournissent aucunes indications précises sur les quantités de sulfate de cinchonidine. *Ce n'est que par analyse quantitative que l'on peut se rendre compte de la quantité de sulfate de cinchonidine présente dans le sulfate de quinine.*

En admettant qu'un sulfate de quinine qui contient 0,5 pour 100 de sulfate cinchodinine laisse déposer, dans l'espace de 12 heures, 0 gr. 001 (en réalité, il en laisse déposer plus), nous aurons, suivant M. Schäfer, à ajouter encore à cette quantité $0{,}04 + 0{,}6 = 0{,}024$ (le volume de la solution étant de 60 centimètres cubes, par l'emploi de 2 grammes de sulfate), pour obtenir la quantité totale de cinchonidine pure contenue dans 2 grammes de sulfate de quinine. Les $0{,}001 + 0{,}024 = 0$ gr. 025 de « cinchonidine pure », calculés pour le sulfate de cinchonidine, donneraient : $\frac{0.025 + 794}{588} = 0$ gr. 337 ou 1.685 pour 100. Il en résulte de ces considérations que, dans ces conditions, l'évaluation du sulfate de cinchonidine a donné un résultat de 1.185 pour 100 supérieur à la teneur supposée. Une analyse directe a donné 1.77 pour 100 de sulfate de cinchonidine ; par conséquent, une teneur encore plus grande. Ce résultat devient encore plus remarquable, lorsque la teneur du sulfate de quinine en sulfate de cinchonidine est plus considérable, de sorte qu'il faut maintenir la solution à la concentratiou de 1 à 50. En employant 1 gr. 875 de sulfate de quinine pur et 0 gr. 125 de sulfate de cinchodinine — par conséquent, un mélange qui contient 6.25 pour 100 de ce dernier, — on trouve la teneur calculée, d'après la méthode indiquée plus haut, = 9.22 pour 100, c'est-à-dire de 3 pour 100 supérieure à la teneur réelle.

Les différences de résultats fournies par cette méthode étant tellement considérables dans le cas d'emploi de mélanges artificiels, il était intéressant de rechercher quels sont les résultats qu'elle fournit étant appliquée à l'essai d'un sulfate de quinine commercial. Dans ce but, j'ai employé le même sulfate allemand (II) que dans les analyses indiquées plus haut. J'ai obtenu les résultats suivants :

	Essai au bisulfate.	Essai par la cristallisation.	Essai à l'oxalate.
Sulfate de cinchonidine....	5.09 pour 100.	4.64 pour 100.	10.22 pour 100.

On voit que l'essai à l'oxalate indique dans le sulfate de quinine commercial une teneur en sulfate de cinchonidine bien supérieure à la teneur réelle et que, sous ce rapport, il ne le cède en rien à l'analyse optique. M. Schäfer n'a pas tardé à substituer à l'essai à l'oxalate l'essai au tétrasulfate qui aurait dû assurer une détermination encore plus exacte de la teneur en sulfate de cinchonidine du sulfate.

Mais, comme il est permis de croire que ce n'est pas à l'essai au tétrasulfate que les pharmaciens vont avoir recours pour essayer leurs produits, je ne m'empresse pas de me prononcer sur cette méthode.

Quant à la méthode d'essai prescrite par la pharmacopée allemande, elle donne des résultats peu satisfaisants, parce qu'elle ne tient que très superficiellement compte du sulfate de cinchonidine qui accompagne le sulfate de quinine cristallisé. Toutefois, cette méthode n'est pas aussi dépourvue de toute valeur que le prétend M. Schäfer. On peut admettre que l'erreur qui porte sur la présence du sulfate de cinchonidine s'élève, par cette méthode, de 5 à 8 pour 100. Mais cette erreur peut être écartée en faisant sécher à 100° le sulfate avant de l'essayer. L'auteur de cette dernière méthode s'étant proposé d'y apporter certaines modifications, je m'abstiens de la discuter actuellement.

RÉSINES A VERNIS

Par P. Lund Simmonds.

Le nombre des substances propres à la fabrication des vernis communs s'est beaucoup multiplié, en ces derniers temps, en Europe. La résine ordinaire est maintenant purifiée par un procédé consistant à distiller avec de la vapeur surchauffée, moyen par lequel on l'obtient presque transparente et incolore comme le verre. Toutefois, les résines qui conviennent pour la préparation de vernis plus fins sont encore très limitées. Toutes les plantes, il est vrai, produisent plus on moins de résines, mais les arbres qui en fournissent des quantités suffisantes pour avoir une valeur commerciale se trouvent principalement dans l'Amérique du Sud, l'Inde, l'Afrique et la Nouvelle-Zélande. Ces plantes appartiennent principalement à la tribu du pin, les *Diptéracées* (que l'on ne trouve que dans l'Inde et dans l'Archipel oriental) et les *Légumineuses*.

Parmi ces dernières, les *Hymenacées* paraissent être celles qui fournissent surtout les résines qui ressemblent le plus aux copals vraiment durs ou fossiles. Le copal d'Afrique et le dammar de la Nouvelle-Zélande (gomme Kowrie du commerce) sont les plus connus et les plus estimés.

Le mot vernis s'étend sur un très vaste champ, car, dans sa signification la plus large, il peut comprendre les mille et une préparations composées pour autant de différents usages. Une qualité essentielle du vernis est de durcir sans perdre sa transparence et de ne pas changer les couleurs qu'il doit garantir. Il doit empêcher l'action de l'air, parce qu'on vernit les bois et les métaux pour les préserver de la rouille et de la décomposition. Il doit être aussi imperméable à l'eau; autrement, son effet ne serait pas permanent, et, point de première importance, il doit être durable. On trouve constamment des emplois nouveaux du vernis, par lesquels on embellit l'objet auquel on l'applique, à la grande satisfaction de l'acheteur et au profit du fabricant. Il est donc intéressant de donner quelques renseignements sur les principales résines propres à préparer ces produits.

Les fabricants de vernis appliquent le nom de dammar indien oriental à la résine du *Dammara orientalis* importée principalement de Singapore, de la couleur de la paille ou de l'ambre pâle, et qui est très clair ou transparent. Il se dissout facilement et complètement dans le benzole, l'éther ou le chloroforme, moins vite dans la térébenthine, et forme un vernis clair, presque incolore, qui sèche rapidement à l'air. Le dammar vient principalement des îles Lampong et de Sumatra, et l'on en reçoit annuellement 1600 tonnes environ.

Cette résine est produite par plusieurs sortes d'arbres dans l'état de Pérak. Les principaux sont les *Dammar mata Kutching*, *Dammar Meranti*, *Dammar Lant.*, *Dammar Degon* et *Dammar Boule*. Cette résine est la sève qui suinte spontanément et qui, exposée à l'air, acquiert la dureté de la pierre, ce qui lui a fait donner l'épithète de *Dammara caillou* pour la distinguer des résines plus molles. On trouve le dammar soit en fortes

masses au pied des arbres qui le produisent, soit à l'état flottant dans les rivières, entraîné par les crues d'eau de la saison pluvieuse. Les naturels l'emploient pour les cas où nous nous servons du goudron, de la poix et de la résine. Les arbres de la famille des *Dipterocarpées* fournissent des sucs balsamiques et résineux, ceux du genre *Dipterocarpus* les huiles de bois, et ceux de la *Vateria* le dammar durci. Ils croissent naturellement à Sumatra, Java et Bornéo, qui sont les sources principales de commerce du dammar.

A Bornéo, on trouve généralement le dammar sur le sol, sous les arbres; mais on le rencontre quelquefois pendant sur leurs côtés en grosses masses, assez semblables à des glaçons. On en a recueilli un seul morceau pesant 6 quintaux sur un arbre ; mais ces fortes masses se brisent nécessairement lorsqu'on les détache. La valeur du dammar récolté dans le district de Sandakan, Bornéo-Nord, dépasse rarement 25 francs le quintal (50 kil. 700). Plus au nord, on rencontre de meilleures sortes, entre autres le dammar mata Kutching (ou œil de chat), qui vaut 50 francs le quintal.

L'exportation des résines, principalement des dammars, est de 20,000 quintaux venant de Singapore, et de 6,000 de Java.

On trouve deux ou trois espèces de dammars dans l'Inde britannique, mais elles n'ont pas une grande valeur commerciale. Le *Canarium strictum* est connu à Malabar sous le nom d'arbre à dammar noir, en opposition avec la *Vateria indica* appelée arbre à dammar blanc.

L'arbre sel (*Shorea robusta*) fournit aussi un dammar qui se dissout bien plus franchement et rapidement dans le benzole que dans les essences de térébenthine. Cette résine est ordinairement de couleur pâle, crémeuse, presque opaque. La *Shorea sericea* donne une sorte de dammar qui ressemble beaucoup à l'indienne.

Hopea odorata de Birmanie et de Pegu fournit le dammar roche du commerce, résine jaune qui se dissout facilement. Le tronc de l'*Hopea Mingarawan* donne un dammar blanc de qualité supérieure. La résine produite par l'*Hopea Micrantha* à Bornéo, Sumatra et Malacca est inférieure à celle qu'on obtient de Belambang, qui est très recherchée pour le brillant qu'elle donne. Cette résine est de couleur jaunâtre et coule en grosses larmes du tronc et des branches. Elle est soluble dans la térébenthine ou le benzole et forme un vernis clair limpide.

La gomme Kauri du commerce est le produit du *Dammara Australis*, arbre conifère qu'on ne trouve que dans l'île septentrionale de la Nouvelle-Zélande, sur une vaste étendue de terre qui a été épuisée par des forêts aux temps passés et qui est maintenant aride. La térébenthine qui a suinté des arbres morts se rencontre à une profondeur de 6 à 8 centimètres. L'exportation de cette résine fossile a constamment augmenté ces trente dernières années. En 1855, on n'en expédiait que 355 tonnes, tandis qu'en 1883, 1884 et 1885, les embarquements annuels ont dépassé 6,000 tonnes représentant une valeur d'un million six cent mille francs. On a reçu en Angleterre, dans l'année 1885, 81,000 quintaux, évalués à six millions trois cent cinquante mille francs. On trouve souvent cette résine fossile en masses énormes, plus fortes que celles de toute autre résine connue. On a pu en voir, l'année dernière, de superbes blocs dans la cour de la Nouvelle-Zélande, au Kensington Museum, ainsi que de grandes collections d'échantillons de ses différentes variétés commerciales.

Copal de Zanzibar. — On a reconnu que cette substance, appelée aussi Animé indien, était le produit de l'*Hymenæa mosambicencis* ou du *Trachylobium mosambicense.* L'espèce de l'Amérique du Sud, l'*Hymenæa courbaril*, fournit aussi une excellente sorte de résine.

Le vrai copal ou copal mûr est le produit de vastes forêts disparues depuis longtemps. On en exporte de Zanzibar un million de livres annuellement. Le copal brut ou copal vrai est appelé chackaze et, par corruption, copal jackars par les marchands du pays. On peut faire observer que le mot copal est le nom mexicain générique pour toutes les résines.

Le copal de Manille tire son nom du port d'où on l'expédie; on en connaît deux

variétés : le manille dur et le manille tendre; le dur a l'aspect du Kowrie, mais il est de qualité inférieure; le tendre est d'un jaune pâle et ressemble au dammar.

On obtient de l'*Hymenœa courbaril* la résine tendre connue dans le commerce sous le nom de copal américain. L'arbre est très répandu dans les Indes occidentales, la Guinée britannique, le Venezuela, le Mexique et dans presque toutes les provinces du Brésil, bien que d'autres espèces de l'*Hymenœa* fournissent probablement de la résine. On la trouve à l'état mi-fossile dans plusieurs localités en piochant à côté des racines de l'arbre. Les masses ont l'aspect d'unu formation stalagmitique, provenant des exsudations des branches de l'arbre coulant dans le sol au-dessous.

Guibourtea copallifera. — C'est la source principale, sinon la seule, de la résine copal de Sierra Leone. On peut regarder toute la résine exportée sous le nom de copal africain occidental comme une résine fossile, produite aux temps passés par des arbres qui n'existent plus actuellement et qui ne sont représentés que par une postérité naine.

On n'a pu encore déterminer l'origine de la sorte de copal connue sous le nom d'Angola. Durant la saison pluvieuse, des quantités considérables descendent entraînées par les eaux des penchants des montagnes. Les naturels soumettent le copal à un grossier lavage dans une lessive de cendres, par lequel ils lui enlèvent la croûte extérieure et une partie de ses impuretés. A son arrivée, on doit le nettoyer avec le plus grand soin pour le commerce et sans faire usage d'acides qui sont très préjudiciables aux vernis, parce qu'ils leur donnent étendus l'aspect pointillé.

Le copal Angola aplati est nommé quelquefois animé rouge, parce qu'il ressemble un peu à cette substance par son aspect et sa qualité. On l'envoie d'Angleterre en Europe et en Amérique. Les nodules arrondis connus sous le nom de *cailloux de copal* doivent cette forme au frottement qu'ils subissent dans leur entraînement des lits qui les renferment par les courants rapides qui descendent des montagnes.

L'animé du commerce est une résine d'une grande valeur pour le fabricant de vernis, mais le copal remplace aujourd'hui largement cette substance. Le meilleur animé arrive de Zanzibar et il provient originairement du *Trachylobium mosambicense.* Les plus belles qualités s'expédient des districts septentrionaux de Wande. Les importations n'en sont jamais très considérables et s'élèvent rarement à 3,000 quintaux; celles du copal atteignent parfois 20,000 quintaux, et l'Afrique occidentale ne fournit que 7,000 quintaux. Les importations de dammar sont de 3,000 à 7,000 quintaux, et celles de la gomme Kowrie de 70,000 à 80,000 quintaux annuellement.

(*Journal of the Society of Arts.*)

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

BREVETS PRIS A BERLIN EN AVRIL 1887.

Brevet W n° 4513.

Inscrit le 31 décembre 1886. — Exposé le 14 avril 1887.

Procédé de préparation du carbonate de baryum avec le sulfate au moyen de sucre et de mélasses ou de sirops désucrés.

Par le Dr B. Wackenroder, à Coethen-Anhalt.

Objet du brevet :

Préparation d'une solution aqueuse de sulfhydrate de baryum à l'aide d'une solution de sulfure de baryum en précipitant une partie de l'oxyde de baryum à l'état de saccharate par du sucre, des sirops ou mélasses.

Evaporation à siccité des eaux mères résultant de cette opération et calcination du résidu pour transformer le sulfhydrate de baryum en carbonate.

Description :

Nous réduisons le sulfate de baryum au moyen de charbon, de sciure de bois ou d'autres débris organiques, et nous lessivons méthodiquement le produit avec de l'eau bouillante. La solution concentrée de sulfure de baryum ainsi obtenue peut être envisagée comme une solution mixte de sulfhydrate et d'hydroxyde de baryum. Nous la traitons par une mélasse, c'est-à-dire par un produit contenant à côté de saccharose des produits divers organiques et minéraux. Les proportions sont calculées de telle sorte qu'il y ait en présence 1 molécule de sucre pour 1 molécule d'hydroxyde de baryum supposé libre. En portant la liqueur à l'ébullition, il se sépare du saccharate de baryum que l'on recueille sur filtre et que l'on essore ou bien que l'on isole en décantant les eaux mères et lavant également par décantation.

Le saccharate purifié est mis en suspension dans l'eau chaude et traité, à l'ébullition, par un courant de gaz carbonique. On filtre pour séparer le carbonate de baryum d'avec la solution du sucre pur déplacé.

L'eau mère de précipitation du saccharate contient, à côté des sels divers et des matières organiques *non-sucre* de la mélasse, la moitié de l'oxyde de baryum primitif à l'état de sulfhydrate. On évapore à siccité et l'on calcine. En reprenant par l'eau, on sépare les sels alcalins d'avec le carbonate de baryum mélangé encore d'une petite quantité de sulfate de la même terre et de charbon.

Il est à remarquer que l'on peut, suivant les conditions de la lixiviation, modifier les proportions des divers sels en dissolution aussi bien que celles des composants du résidu. Si l'on reprend par l'eau bouillante et que le contact soit prolongé, la plus grande partie des sulfates alcalins, contenus dans le produit de la calcination, se transforment en carbonates, tandis qu'une quantité équivalente de carbonate de baryum se transforme en sulfate. Au contraire, si l'on reprend par l'eau froide, on dissout les sulfates alcalins et le résidu est plus riche en carbonate barytique. D'après cela, on devra modifier le procédé de lixiviation suivant l'emploi éventuel des produits.

En extrayant à l'eau chaude, on a obtenu un résidu composé de :

Carbonate de baryum	68 pour 100.
Sulfate de baryum	3 —
Charbon et humidité	29 —

La substance sèche obtenue par l'évaporation des lessives contenait :

Carbonates alcalins	71 pour 100.
Sulfates alcalins	23 —
Chlorures alcalins	6 —

D'après cela, on voit qu'en résumé le sulfate de baryum mis en œuvre fournit :

1° Du carbonate relativement très pur résultant de la décomposition du saccharate par le gaz carbonique;

2° Un carbonate contenant 4 à 5 pour 100 de sulfate, provenant de l'évaporation à sec et de la calcination des liquides mères du saccharate.

Ce dernier contient de plus une proportion assez notable de charbon et constitue à cause de cela une excellente matière première pour la préparation de la baryte caustique.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES.

Brevet D n° 2748.

Inscrit le 3 septembre 1886. — Exposé le 7 avril 1887.

Procédé de préparation et de séparation d'un nouvel acide α-naphtylaminedisulfonique.

Par Dahl et C°, à Barmen.

Objet du brevet :

1° Préparation d'un nouvel acide α-naphtylaminedisulfonique par l'action d'acide sulfurique fumant, en quantité telle qu'il y ait un excès d'anhydride sulfurique, sur l'acide naphtionique, à une température qui ne dépasse pas 30° centigrades. Le sel de calcium du produit est épuisé par l'alcool à 85 pour 100 ; le résidu constitue le sel calcique du nouvel acide.

2° Procédé pour séparer le nouvel acide α-naphtylaminedisulfonique d'avec les autres isomères ou produits concomitants qui prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfurique concentré et chaud sur la naphtylamine α ou sur l'acide naphtionique, en épuisant les sels de calcium d'abord par l'alcool à 96 pour 100 et ensuite par l'alcool à 85 pour 100.

Description :

En traitant l'α-naphtylamine par l'acide sulfurique fumant à 120° centigrades dans les proportions de :

α-naphtylamine	1 partie,
Acide sulfurique à 25 pour 100 d'anhydride	4 à 5 parties,

jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse se dissolve complètement dans l'eau, isolant les sels de calcium des acides sulfoconjugués et faisant bouillir ceux-ci avec 10 parties d'alcool à 96 pour 100, on constate que plus de la moitié du sel de calcium se dissout.

L'acide, séparé du sel de calcium dissout par l'alcool, que nous désignons sous le vocable d'acide n° I, est extrêmement soluble dans l'eau et ne peut pas être précipité.

L'acide du sel insoluble dans l'alcool fort est constitué par un mélange de deux isomères ; le sel de calcium de l'un d'eux se dissout dans l'alcool à 85 pour 100, tandis que le sel de l'autre isomère est absolument insoluble dans ce véhicule.

Reprenons le mélange insoluble dans l'alcool à 96 pour 100 par de l'alcool à 85 pour 100, nous en dissoudrons de nouveau la moitié environ.

L'acide du sel calcique dissout, acide n° II, se sépare, lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution convenablement concentrée de son sel de sodium, en petites aiguilles solubles dans 6 parties d'eau à 20° centigrades, très solubles dans l'eau bouillante. Cet acide est insoluble dans l'alcool à 96 pour 100 ; il se dissout en assez grande quantité dans l'alcool à 85 pour 100 bouillant et s'en sépare, par le refroidissement, en belles aiguilles. Les sels de cet acide sont extrêmement solubles dans l'eau froide.

Le diazodérivé de l'acide II se sépare, en liqueurs concentrées, sous formes de petites aiguilles jaunes, à éclat soyeux, qui se redissolvent facilement dans un excès d'eau. Bouilli avec de l'eau acidulée, ce diazodérivé se métamorphose en un acide naphtoldisulfonique qui, en se combinant aux diazodérivés de la xylidine, engendre des matières colorantes rouges ; bouilli avec de l'acide nitrique, il se transforme en une couleur jaune qui précipite au contact d'un excès de lessive de potasse ; combiné aux acides

naphtolsulfoniques, il produit des couleurs azoïques qui teignent en jolies nuances rouges.

La dissolution de l'acide II et de ses sels sont remarquables par leur fluorescence bleue.

Le sel de calcium insoluble dans l'alcool faible, traité par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide α-naphtylaminedisulfonique n° III sous la forme d'une poudre blanche.

L'acide III se dissout dans 5 parties d'eau bouillante et seulement dans 140 parties d'eau à 20° centigrades. Il est insoluble dans l'alcool à 85 pour 100 et peut être déplacé de ses solutions aqueuses par une addition d'alcool.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles déliées, généralement groupées en rosettes.

Nous avons trouvé un procédé qui permet de préparer une α-naphtylaminedisulfoconjuguée composée d'environ 70 pour 100 de ce dernier acide, avec 30 pour 100 de l'acide II et ne contenant pour ainsi dire aucune trace de l'acide I.

Notre procédé consiste à sulfoconjuguer l'acide naphtionique à une température qui ne doit pas dépasser 30° centigrades. Il faut, pour cela, employer de l'acide sulfurique fumant en telle quantité qu'il y ait environ 50 pour 100 d'anhydride SO^3 de plus que n'indique le calcul théorique pour la transformation de l'acide monosulfonique en acide disulfonique; autrement la sulfoconjugaison se fait trop lentement ou incomplètement.

Si la température vient à s'élever, il se forme des dérivés trisulfoniques.

Exemple d'opération :

Nous introduisons peu à peu :

Acide naphtionique en poudre fine........................	100 kilogrammes.
Dans acide sulfurique fumant à 25 pour 100 SO^3............	350 —

en évitant que la température atteigne ou dépasse 30° centigrades. Après 2 à 3 jours de contact, nous prélevons 6 gouttes de la liqueur que nous étendons dans 10 centimètres cubes d'eau. Si, au bout de 5 à 6 heures, il ne s'est produit aucun précipité dans le tube à essai, la réaction est à point.

On prépare et on isole les sels de calcium suivant les méthodes usuelles.

Brevet F n° 3046.

Inscrit le 6 décembre 1886. — Exposé le 7 avril 1887.

Préparation d'acides naphtoltrisulfoniques et d'acides dioxynaphtalinedisulfoniques.

FARBENFABRIKEN, autrefois FRIEDR. BAYER et C^e, *Elberfeld.*

Objet du brevet :

1° Transformation des sels des acides naphtalinetétrasulfoniques en sels d'acides naphtoltrisulfoniques au moyen d'une fusion avec des alcalis caustiques, en vases ouverts ou clos, à des températures inférieures à 200° centigrades.

2° Transformation des sels des acides naphtalinetétrasulfoniques en sels d'acides dioxynaphtalinedisulfoniques par fusion avec des alcalis caustiques, en vases ouverts ou clos, à des températures supérieures à 200° centigrades.

Description :

En fondant les sels des acides naphtalinetétrasulfoniques avec des alcalis caustiques, à des températures inférieures à 200°, il se forme d'abord un acide naphtoltrisulfonique,

qui se combine avec les diazo ou tétrazocarbures aromatiques pour engendrer des matières colorantes rouges orangées ou rouges bleutées extrêmement solubles dans l'eau, qui montent sur la laine très lentement et, par suite, donnent des teintures bien unies.

Voici comment nous procédons :

I. Dans une marmite à agitateur, munie d'un couvercle, nous introduisons :

Naphtalinetétrasulfonate de sodium....................	100 kilogrammes.
Eau..	Q. S. pour dissoudre.
Soude caustique anglaise................................	60 kilogrammes.

Nous chauffons à 180° pendant 6 heures environ.

Au bout de ce temps, nous versons la fusion dans l'eau, nous acidulons avec SO^4H^2 et nous faisons bouillir pour chasser le gaz sulfureux. Finalement nous neutralisons l'excès d'acide ; la liqueur contient alors le sel de l'acide naphtoltrisulfonique et peut être employée telle quelle à la fabrication des couleurs azoïques.

II. Dans les mêmes conditions et avec les mêmes proportions de réactif, si l'on pousse la température au delà de 200°, l'acide naphtoltrisulfonique formé dans le principe de métamorphose en un acide dioxynaphtalinedisulfonique dont les sels sont également bien solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les fusions ci-dessus peuvent être également bien conduites avec un autre alcali et dans un vase sans couvercle.

Les acides dioxynaphtalinedisulfoniques obtenus suivant II fournissent, avec les diazo ou tétrazocarbures aromatiques, des couleurs dont les nuances vont du jaune brun au violet brun, remarquables par leur grande solubilité ; elles montent lentement et unissent très bien. Elles résultent de la combinaison de 1 molécule d'acide dioxynaphtalinesulfonique avec 2 molécules de dérivé diazoïque ou 1 molécule de dérivé tétrazoïque.

Brevet B n° 7469.

Inscrit le 4 mars 1887. — Exposé le 14 avril 1887.

Procédé de préparation d'acide quinoléineparasulfonique.

Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

1. Préparation d'acide quinoléineparasulfonique en chauffant la quinoléine avec de l'acide sulfurique concentré à une température voisine de 300° centigrades.
2. Préparation d'acide quinoléineparasulfonique en chauffant les acides quinoléinesulfoniques ortho et méta, isolés ou mélangés, avec de l'acide sulfurique concentré, à une température voisine de 300° centigrades.
3. Préparation d'acide quinoléineparasulfonique en sulfoconjuguant d'abord la quinoléine au moyen d'acide sulfurique fumant à une température inférieure à 200° centigrades, puis en portant la température à 300° après avoir éliminé l'excès d'anhydride sulfurique qui peut encore exister dans le mélange après la copulation.

Description :

Le procédé repose sur ce fait, par nous découvert, que les acides quinoléinesulfoniques ortho et méta se métamorphosent en leur isomère l'acide quinoléineparasulfonique lorsque l'on porte leur dissolution dans l'acide sulfurique concentré à une température avoisinant 300° centigrades. Dans ces conditions, il n'y a point formation d'acides polysulfoniques ; ceux-ci ne prennent naissance que si l'on emploie de l'acide fumant ou, en d'autres termes, s'il y a en présence de l'anhydride sulfurique.

D'après cela on peut obtenir l'isomère para au moyen des isomères ortho et méta dont la préparation est depuis longtemps connue ; on dissout ces modifications dans 4 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé et l'on chauffe pendant quelques heures à 275-280°.

Industriellement, nous préparons l'acide quinoléineparasulfonique par le procédé suivant :

Nous mélangeons :

Quinoléine	10 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66° Baumé	70 —

La quinoléine doit être aussi pure que possible; la plus convenable est l'alcaloïde synthétique. Le mélange est introduit dans une marmite de fonte à agitateur, chauffée au bain d'alliage. On chauffe pendant 24 heures à 275-280°, puis on verse le produit dans l'eau; on élimine l'excès d'acide sulfurique avec la chaux, on réduit le volume à 100 litres environ et l'on ajoute doucement de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de nouveau dépôt de gypse. La liqueur claire est concentrée à 25° Baumé. — Par le refroidissement, l'acide quinoléineparasulfonique se sépare en cristaux que l'on obtient parfaitement blancs et purs par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Pour extraire l'acide des eaux mères, on évapore à consistance sirupeuse et l'on mélange avec deux volumes d'alcool fort en agitant vigoureusement pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, l'acide se sépare en petits cristaux grenus, plus ou moins colorés que l'on purifie par dissolution, passage sur charbon animal et recristallisation.

Brevet P n° 3052.

Inscrit le 4 octobre 1886. — Exposé le 14 avril 1887.

Matières colorantes azoïques dérivées de l'acide tétrazodiphényledicarbonique ou de ses éthers méthyliques ou éthyliques.

Par le Dr Ludwig Paul, à Furstenberg-sur-Rhin.

Objet du brevet :

1. Combinaisons de l'acide tétrazodiphényldicarbonique ou de ses éthers alkylés avec :

a — l'α et la β-naphtylamine;
b — les acides α et β-naphtylaminemonosulfoniques;
c — l'α et le β-naphtol;
d — les acides α et β-naphtylaminemonosulfoniques;
e — les acides β-naphtoldisulfoniques (R et J) ;
f — la diphénylamine.

2. Solubilisation des matières colorantes insolubles par sulfoconjugaison.

Description :

Exemple I :

On prépare le tétrazodérivé suivant le procédé usuel en maintenant la température de la liqueur au-dessous de 5° centigrades avec les proportions de réactifs suivantes :

Acide métadiamidodiphényledicarbonique	10 kilogrammes.
Eau	100 —
Acide chlorhydrique à 33 pour 100	16 kil. 5.
Nitrite de sodium	5 — 2.

La dissolution d'acide tétrazodiphényldicarbonique ainsi obtenue est versée dans une liqueur également refroidie préparée avec :

β-naphtoldisulfonate de sodium (Sel R)	26 kilogrammes.
Eau	100 —
Ammoniaque à 10 pour 100	3 —

Après un contact de quelques heures, on déplace la matière colorante formée par le sel. Pour la purifier, on la redissout au besoin avec un peu de soude caustique et l'on précipite à nouveau.

Exemple II :

On prépare comme ci-dessus le tétrazodérivé de 10 kilogrammes d'acide diamidodiphényledicarbonique et on fait réagir ce composé sur une dissolution de :

Acide naphtionique	18 kil. 2
Acétate de sodium	4 kilogrammes.
Eau	200 —

Après 24 heures de contact, on filtre pour recueillir la matière colorante séparée, on la met en suspension dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à parfaite dissolution et l'on déplace par le sel marin.

Exemple III :

Pour la même quantité, soit 10 kilogrammes d'acide diamidé, on emploie seulement 10 litres d'eau et l'on diazote avec les mêmes proportions d'acide et de nitrite que ci-dessus, en refroidissant le mieux possible extérieurement. Dans ces conditions, le tétrazodérivé se sépare presque entièrement; on le recueille sur filtre, on l'humecte avec de l'alcool froid et on l'introduit peu à peu dans une dissolution préparée avec :

Diphénylamine	12 kil. 6.
Alcool fort	250 litres.
Acide chlorhydrique à 33 pour 100	85 kilogrammes.

La réaction est assez vive, et il faut, en refroidissant extérieurement, prévenir une élévation de température qui dépasse 10° centigrades. Après 12 heures, on recueille la matière colorante déposée; on la redissout dans beaucoup d'eau bouillante additionnée d'ammoniaque, on filtre et on sale.

Cette matière colorante n'est applicable qu'à la teinture du coton, mais le dérivé soluble obtenu par sulfoconjugaison monte bien sur la laine.

Voici comment nous préparons les éthers alkylés de l'acide diamidodiphényledicarbonique :

I. Nous mettons en suspension dans l'alcool méthylique l'acide amidé ou son chlorhydrate en poudre fine et nous dirigeons dans la masse un courant de gaz chlorhydrique sec. La liqueur s'échauffe et l'acide se dissout. On distille la plus grande partie de l'alcool méthylique en excès et l'on verse le produit dans l'eau.

Après quelques heures, on filtre pour séparer une petite quantité de produits résineux. La liqueur contient le chlorhydrate de l'acide métadiamidodiphénylecarbonique et celui de l'éther méthylé. On évapore la liqueur presqu'à siccité et l'on traite par l'ammoniaque. L'acide amidé reste dissout à l'état de sel ammoniacal, tandis que son éther se sépare sous forme de gouttelettes huileuses qui se concrètent au bout de quelques heures. On sépare le produit solide, on le lave avec un peu d'eau.

L'éther est bien soluble dans l'alcool et dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Un excès d'acide chlorhydrique détermine la séparation de chlorhydrate cristallin.

II. Schultz a indiqué une méthode de préparation de l'éther éthylique de l'acide dinitrodiphénylecarbonique. Ce produit est en beaux cristaux jaunes clairs fondant à 158-160°. Pour le réduire, nous le mettons en suspension dans l'alcool chaud, nous ajoutons environ 1/4 du volume d'ammoniaque concentrée et nous dirigeons dans le mélange maintenu chaud du gaz sulfhydrique jusqu'à saturation. La liqueur se colore en jaune

clair. Après avoir chassé la plus grande partie de l'alcool par l'ébullition, nous filtrons pour séparer le soufre déposé et nous évaporons à siccité. L'éther méthylique de l'acide amidé reste sous la forme d'une masse résineuse jaune. Nous reprenons par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, qui dissout l'éther et laisse une nouvelle portion de soufre.
Par le refroidissement de la liqueur chlorhydrique, le sel de l'éther se sépare en masse confusément cristallisée.

Brevet G n° 4012.

Inscrit le 22 novembre 1886. — Exposé le 17 avril 1887.

Procédé de préparation de l'acétone.

Par H. de Grousilliers, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de l'acétone par distillation au moyen de vapeur d'eau surchauffée d'un mélange intime de bois (sciures de bois) et de chaux.

Description :

On mélange le bois aussi divisé que possible, le mieux en sciures avec de la chaux éteinte, ou mieux en bouillie épaisse, dans la proportion de 50 à 80 parties de chaux supposée caustique pour 100 parties de bois. Plus le mélange est intime et homogène, meilleur est le résultat.
On emplit une cornue avec ce mélange façonné en briquettes de forme quelconque; on chauffe vigoureusement en même temps que l'on dirige dans le vase un courant de vapeur d'eau surchauffée. Les liquides condensés contiennent beaucoup d'acétone que l'on isole par les méthodes connues.
Le résidu de la calcination peut être employé comme couleur noire.

Brevet D n° 2764.

Inscrit le 22 septembre 1886. — Exposé le 21 avril 1887.

Procédé de préparation de naphtylènediamines substituées; matières colorantes obtenues avec ces combinaisons et les nitrosodérivés des amines aromatiques tertiaires.

Par L. Durand et Huguenin, à Huningue (Alsace).

Objet du brevet :

I. Méthode de préparation de naphtylènediamines substituées, comme par exemple les suivantes :

Diphénylenaphtylènediamine;
Orthoditolylenaphtylènediamine;
Paraditolylenaphtylènediamine;
Dixylylenaphtylènediamine;
Dioxyméthylephénylenaphtylènediamine;
Dioxyéthylephénylenaphtylènediamine;
Dioxyamylephénylenaphtylènediamine,

consistant à traiter les dioxynaphtalines en présence d'un agent de condensation par l'aniline ou un de ses homologues, l'anisidine ou un de ses homologues, etc.
Parmi les amines qui se prêtent à cette réaction, nous citerons :

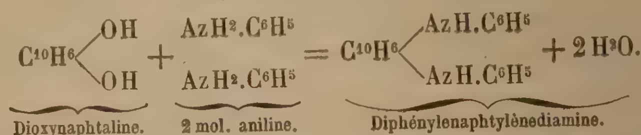
Aniline, orthotoluidine, paratoluidine;
Xylidines, cumidine;
Amidométhylephénol (anisidine);
Amidoéthylephénol (phénétol);
Amidoamylephénol, etc.

II. Préparation de matières colorantes violettes et bleues par condensation des naphtylènediamines substituées préparées suivant I avec les nitrosodérivés des amines aromatiques tertiaires, tels que:

Nitrosodiméthylaniline;
Nitrosodiéthylaniline;
Nitrosométhyléthylaniline;
Nitrosodiamylaniline;
Nitrosométhylamylaniline;
Nitrosoéthylamylaniline.

Description :

Si l'on traite la dioxynaphtaline, en présence d'un agent de condensation, par l'aniline, l'anisidine ou un de leurs homologues, il se sépare de l'eau et il se forme des naphtylènediamines substituées. On a, par exemple, avec l'aniline :



$$C^{10}H^6\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}AzH^2.C^6H^5\\AzH^2.C^6H^5\end{matrix} = C^{10}H^6\begin{cases}AzH.C^6H^5\\AzH.C^6H^5\end{cases} + 2H^2O.$$

Dioxynaphtaline. 2 mol. aniline. Diphénylenaphtylènediamine.

Comme agents de condensation, on peut employer les chlorures de calcium, de zinc, d'aluminium, etc. L'expérience nous a appris que la présence d'un agent deshydratant énergique, comme le chlorure de zinc, etc., n'est pas indispensable : c'est ainsi que la réaction se déclare et se poursuit déjà en présence d'acide chlorhydrique, soit à l'état gazeux, soit en dissolution dans l'eau ou sous la forme du chlorhydrate de la monamine.

II. Pour la préparation des matières colorantes dérivées des naphtylènediamines substituées, on traite celles-ci par le nitrosodérivé d'une amine aromatique tertiaire; suivant la nature des composants, le pigment obtenu est violet, bleu violet ou bleu. On emploie, comme véhicule, pour la formation de la matière colorante, un alcool quelconque ou de l'acide acétique cristallisable. La réaction se produit aussi, quoique bien moins nette et complète, dans l'eau ou dans l'acide acétique ordinaire.

Exemple :

On mélange :

Diphénylenaphtylènediamine	20	kilogrammes.
Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline	20	—
Alcool méthylique	100	—

On chauffe doucement, pendant longtemps, au bain-marie. La réaction achevée, il suffit de recueillir sur filtre la matière colorante insoluble, de la laver et de la sécher. Cette couleur est peu soluble dans l'alcool ou l'eau à froid; assez soluble, au contraire, dans l'eau bouillante. Elle teint le coton mordancé, la laine et la soie en nuances bleues qui ne virent pas sous l'action des acides ou des alcalis.

On prépare de même les couleurs correspondant aux autres naphtylènediamines substituées et aux homologues de la nitrosodiméthylaniline.

Brevet W nº 4566.

Inscrit le 4 janvier 1887. — Exposé le 21 avril 1887.

Procédé de préparation de matières colorantes brunes par l'action de l'acide nitreux ou des nitrites sur les acides phénols-monosulfoniques.

Par le Dr HANS JAKOB WALDER, à Zürich.

Objet du brevet :

Matières colorantes résultant de l'action de l'acide nitreux ou des nitrités sur les acides monosulfoniques du phénol, du β-naphtol, de la résorcine; le phénol est chauffé avec de l'acide sulfurique anglais; la masse refroidie est étendue de son volume d'eau et cette liqueur, portée à 45-50° centigrades, est traitée par du nitrite de potassium ou de sodium solide; la bouillie qui se forme, convenablement refroidie, est traitée par 10 à 15 fois son volume d'eau saturée de sel marin. La matière colorante déplacée est lavée à l'eau froide et séchée à température modérée.

EXEMPLES :

I. — *Matière colorante préparée avec l'acide phénolsulfonique.*

On chauffe 1 molécule de phénol avec 1 molécule d'acide sulfurique anglais à 135° centigrades jusqu'à ce que la masse ait pris une coloration brun clair. Après refroidissement, on double le volume avec de l'eau froide et, dans cette liqueur maintenue entre 40 et 45°, on introduit peu à peu du nitrite de potassium ou de sodium solide, jusqu'à concurrence de 1 molécule, en remuant continuellement et veillant à ce que la température ne dépasse jamais 50° centigrades. Lorsque l'on a ajouté tout le nitrite, on laisse refroidir, puis on ajoute 10 à 15 fois le volume de la liqueur d'eau saturée de sel marin; on mélange bien et on laisse reposer pendant quelques heures.

La matière colorante déplacée est recueillie sur filtre, lavée avec un peu d'eau froide exprimée et séchée à basse température; elle se dissout en brun dans l'eau.

II. — *Matière colorante préparée avec l'acide β-naphtolmonosulfonique.*

On chauffe à 160°, en remuant continuellement, un mélange de :

β-naphtol	1.5 parties.
Acide sulfurique à 66° Baumé	1 —

jusqu'à ce que la masse se dissolve avec une teinte brune et sans résidu dans l'eau.

On étend comme précédemment avec de l'eau et l'on introduit, peu à peu, dans la liqueur maintenue entre 40 et 50° centigrades :

Nitrite de sodium solide	0.7 parties.
Ou nitrite de potassium	0.85 —

on termine comme dans l'exemple I.

La matière colorante se dissout dans l'eau en rouge brun.

III. — *Matière colorante préparée avec l'acide résorcinemonosulfonique.*

On chauffe à 135°, en remuant avec soin, un mélange de :

Résorcine	11 parties.
Acide sulfurique	10 —

La masse se colore en rouge cerise foncé. Après refroidissement, on étend avec :

Eau	14 parties.

et l'on ajoute à la liqueur, maintenue entre 40 et 50°, par petites portions :

Nitrite de sodium sec..	7 parties.
Ou nitrite de potassium sec....................................	8.5 parties.

Il faut veiller à ce que la température ne dépasse pas 50°. Après refroidissement, on étend de 10 à 15 volumes d'eau saturée de sel marin et on laisse reposer pendant plusieurs heures. La matière colorante est recueillie, lavée à l'eau froide, exprimée et séchée à basse température.

On obtient des matières colorantes analogues avec tous les autres phénols.

Brevet S n° 3627.

Inscrit le 7 janvier 1887. — Exposé le 21 avril 1887.

Procédé pour fabriquer les chlorures d'acétyle et de benzoyle à l'aide de l'acétate de benzyle ou du benzoate d'éthyle.

Par le Dr Ed. Sellig, à Dresde.

Objet du brevet :

Préparation des chlorures d'acétyle et de benzoyle par l'action du chlore à haute température sur l'acétate de benzyle ou le benzoate d'éthyle.

Description :

Lorsque l'on traite l'acétate de benzyle, maintenu à une température de 170-180° au bain d'huile par un courant de chlore, il se forme du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle, en raison de l'équation :

$$CH^3.CO^2.CH^2.C^6H^5 + 4Cl = C^6H^5.COCl + C^2H^3O.Cl + 2HCl.$$

Le chlorure d'acétyle se condense en partie dans un condenseur refroidi ou demeure mélangé au chlorure de benzoyle d'où on le sépare par rectification.

Le benzoate d'éthyle traité par le chlore à 140° environ se comporte d'une façon analogue, on a :

$$C^6H^5.CO^2.C^2H^5 + 4Cl = C^6H^5.COCl + C^2H^3O.Cl + 2HCl.$$

L'une ou l'autre réaction peut être appliquée à la préparation simultanée des chlorures d'acétyle et de benzoyle.

Brevet Z n° 848.

Inscrit le 13 décembre 1886. — Exposé le 21 avril 1887.

Procédé pour transformer en matière colorante soluble dans l'eau le pigment du bois de santal ou des autres bois des îles contenant de la santaline.

Par le Dr Alb. Zander, à Koenigsberg.

Objet du brevet :

Solubilisation de la matière colorante insoluble du bois de santal et des autres bois analogues (bois de Caliatour, bois de Madagascar, Barwood, Camwood) (1) en traitant

---

(1) Pelletier a isolé du bois de santal (*Pterocarpus santalimus*), qui croît dans l'archipel de la Sonde, dans l'Inde (notamment sur la côte de Coromandel), dans l'île de Ceylan et sur la côte occidentale de l'Afrique, environ 17 pour 100 d'un pigment rouge, la santaline. Cette matière colorante est une poudre

l'extrait sec de ces bois par de l'acide sulfurique concentré ou fumant, soit à chaud, soit à la température ordinaire.

Description :

L'extrait des bois ci-dessus, à peu près insoluble dans l'eau, est bien séché, finement pulvérisé et traité par l'acide sulfurique dans la proportion de :

Extrait de santal	100	kilogrammes.
Acide sulfurique anglais, 66° Baumé	600	—

On agite incessamment le mélange que l'on porte à 35-45° centigrades jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans la masse se dissolve facilement dans l'eau.

On peut aussi faire usage d'acide sulfurique fumant et opérer complètement à froid. On emploie dans ce cas :

Extrait de santal	100	kilogrammes.
Acide sulfurique à 10 pour 100 d'anhydride	400	—

Il va sans dire que les proportions d'acide, et par suite la température de réaction, peuvent être variées entre de larges limites.

Lorsque la solubilisation a atteint le point voulu, on verse la liqueur dans 5 fois son volume d'eau salée concentrée. La matière colorante est peu soluble dans l'eau chargée de sel marin, facilement soluble au contraire dans l'eau ordinaire chaude ou froide.

Brevet M n° 4835.

Inscrit le 10 novembre 1886. — Exposé le 21 avril 1887.

Matières colorantes oxyazoïques obtenues en combinant les diazoamidodérivés avec des phénols ou des acides phénolsulfoniques.

Par les Drs B. Fischer et H. Michaelis, à Berlin.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de couleurs azoïques consistant, soit à fondre une combinaison diazoamidée avec un phénol, soit à dissoudre les deux réactifs dans un véhicule, comme l'esprit de bois, l'alcool, l'acétone, le sulfure de carbone ou d'autres analogues, à chasser le solvant par distillation et à chauffer le résidu jusqu'au point de réaction.

Comme diazoamidodérivés, nous employons :

Diazoamidobenzine ;
Diazoamidotoluène (ortho ou para) ;
Diazoamidoxylène ;
Diazoamidoazobenzol (diazoamidoazobenzine) ;
Diazoazobenzolanilide.

Parmi les phénols, nous comprenons :

Phénol, crésol et homologues ;
Résorcine et orcine ;
Naphtols.

---

cristalline, insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les alcalis caustiques, l'alcool, l'éther, etc.

La santaline paraît également former le principe colorant des espèces suivantes : bois de Caliatour ou Cariatour, originaire de l'Inde et de l'île de Ceylan, variété du *Pteroc. santal.*, bois de Madagascar, très voisin du précédent.

Barwood, *Pterocarpus angolensis* ; originaire de la côte occidentale de l'Afrique.

Camwood, *Baphia laurifolia ;* très abondant au Gabon.

Pour l'application de ces nouvelles matières colorantes, on peut les produire directement sur la fibre en imprégnant celle-ci ou en imprimant avec un mélange, en proportions moléculaires, des composants, seuls ou dilués au moyen d'un solvant ou émulsionnés dans un épaississant, vaporisant ensuite et séchant.

Description :

En fondant ensemble molécules égales d'un phénol et d'un composé diazoamidé, on obtient une matière colorante qui se présente généralement après refroidissement à l'état cristallin. Quelquefois il faut favoriser le contact intime des réactifs à l'aide d'un solvant tel que l'alcool méthylique, etc. On introduit le mélange dans un alambic chauffé par un double fond à circulation de vapeur, on distille et on condense le solvant, puis on continue à chauffer à sec jusqu'à parfaite combinaison.

Les nouvelles matières colorantes peuvent être produites directement sur les fibres. A cet effet l'on imprégne celles-ci du mélange en proportions moléculaires des réactifs seuls ou étendus et l'on suspend dans une chambre bien chaude ou l'on passe sur cylindres chauffés.

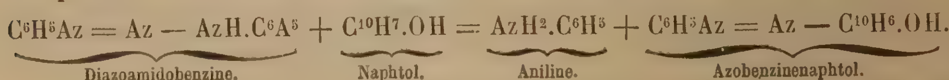
Pour imprimer, on se sert de la dissolution dans l'alcool méthylique que l'on épaissit convenablement; on évapore le tissu imprimé et l'on sèche, ou bien l'on passe, comme pour la teinture, entre des cylindres chauds.

On obtient ainsi, avec le β-naphtol par exemple :

Des *ponceaux* avec diazoamidobenzine, diazoamidotoluène, diazoamidoxylène;

De l'*écarlate* avec la diazoamidoazobenzine.

L'équation suivante documente la réaction qui engendre toutes ces couleurs :



$$\underbrace{C^6H^5Az = Az - AzH.C^6A^5}_{\text{Diazoamidobenzine.}} + \underbrace{C^{10}H^7.OH}_{\text{Naphtol.}} = \underbrace{AzH^2.C^6H^5}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^6H^5Az = Az - C^{10}H^6.OH}_{\text{Azobenzinenaphtol.}}$$

Brevet D n° 2772.

Inscrit le 4 octobre 1886. — Exposé le 28 avril 1887.

Matières colorantes préparées avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique III, obtenu suivant notre brevet P. A., n° 2748.

Par DAHL et C°, à Barmen.

Objet du brevet :

Voir le titre. Notre demande de brevet n° 2.748 est intitulée « Procédé de préparation et de séparation d'un nouvel acide α-naphtylaminedisulfonique » (1).

Description :

I. — *Matière colorante préparée avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique et l'acide β-naphtolmonosulfonique de Schaeffer.*

Nous préparons suivant l'art une dissolution d'acide α-diazonaphtalinedisulfonique avec les proportions de réactifs suivantes :

Sel de sodium de l'acide α-naphtylaminedisulfonique III......	100	kilogrammes.
Eau..	600	—
Acide chlorhydrique à 33 pour 100........................	140	—
Nitrite de sodium...	21	—

Ce dernier sel est dissout dans quantité suffisante d'eau. Nous ajoutons assez de glace pour maintenir la température au-dessous de 10° centigrades.

---

(1) Voir, plus haut, cette même revue.

Il se forme, après quelques heures de contact, une sorte de gelée occasionnée par la séparation du dérivé diazoïque jaune dont nous avons parlé dans notre brevet nº 2748. On coule le produit dans une dissolution de :

β-naphtol-β-monosulfonate de sodium	72 kilogrammes.
Eau	Q. S.

maintenue continuellement alcaline par du sel de soude.

La matière colorante se sépare en partie; on achève de la précipiter par le sel marin, on filtre, lave, purifie et sèche suivant les procédés connus. Elle teint la laine en écarlate bleuté très pur.

II. — *Matière colorante préparée avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique III et l'acide β-naphtoldisulfonique pour rouge.*

La liqueur diazoïque, préparée comme il est dit dans l'exemple I, est mise à réagir avec une dissolution de :

β-naphtoldisulfonate de sodium R	100 kilogrammes.

La matière colorante obtenue teint la laine sur bain acide en belles nuances rouges bleutées.

III. — *Matière colorante préparée avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique III et l'α-naphtylamine.*

La liqueur diazoïque, préparée comme ci-dessus, est mise en contact avec une dissolution de :

α-naphtylamine	41 kilogrammes.
Acide chlorhydrique fort	34 —
Eau (environ)	500 litres.

On ajoute au mélange assez d'acétate de sodium pour saturer l'acide chlorhydrique libre. Au bout de 48 heures, la réaction est achevée et la matière colorante, entièrement séparée, est recueillie et lavée. Elle est suffisamment soluble dans l'eau bouillante et teint la laine, sur bains acides, en nuances rouges brunes.

IV. — *Matière colorante préparée avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique III et la β-naphtylamine.*

S'obtient exactement comme la précédente; teint la laine, sur bains acides, en nuances jaunes brunes.

EXAMEN DES FEUILLES DE LA GYMNEMA SILVESTRE

Par David Hooper.

La *Gymnema Silvestre* est une plante asclepiadacée qui croît dans la péninsule du Deccan, de Concan à Travancore; on la rencontre aussi dans l'Assam et sur la côte de Coromandel, et elle est disséminée sur le continent africain. C'est une plante grimpante fortement ligneuse, avec longues branches déliées.

Ses feuilles sont opposées, entières, de 4 à 8 centimètres de long sur 2 à 5 centimètres de large, elliptiques ou oblongues, aiguës ou pointues, rarement cordées à la base, membraneuses, faiblement pubescentes sur les deux faces, la surface supérieure étant d'un vert plus foncé que l'inférieure. La *Gymnema Silvestre* est mentionnée dans la liste non officielle de la Pharmacopée de l'Inde (1868) et dans la Matière médicale de l'Inde

occidentale du docteur Dymock. Depuis longtemps, les Hindous connaissent la racine en poudre de cette plante comme remède contre les morsures des serpents, et, dans ces cas, on l'applique localement sur la partie blessée et on la prend à l'intérieur sous forme de décoction. Mais les circonstances les plus curieuses se rapportant à cette plante sont celles qui ont été signalées pour la première fois par M. Edgeworth, qui découvrit qu'en mâchant des feuilles de cette plante on enlevait à la langue le pouvoir d'apprécier le goût du sucre. Il trouva que du sucre en poudre, pris immédiatement après avoir mâché quelques-unes de ces feuilles, donnait à la bouche la sensation de beaucoup de sable et que cet effet durait vingt-quatre heures. Le docteur Dymock, contrôlant cette propriété, dit qu'il confirmait entièrement cette constatation; d'après lui, le sucre mis dans la bouche après avoir mâché la plante fraîche avait un goût un peu salé, mais facilement reconnaissable.

M. Lawson se procura des feuilles authentiques du Guindy Park, Madras, qu'il mit à ma disposition pour en faire l'examen chimique. Elles avaient un goût astringent, un peu amer et légèrement acide. Après avoir mâché une ou deux feuilles, j'eus la preuve incontestable que le sucre n'avait aucun goût immédiatement après; le goût un peu salé éprouvé par les autres était dû à une détérioration de la feuille expérimentée. Le sucre, combiné avec d'autres composés dans les préparations diététiques, perd complètement son goût après l'usage de ces feuilles. Dans le pain d'épices, par exemple, l'âcreté du gingembre persiste seule; le reste n'est qu'une pâte insipide; dans une orange douce, le goût du sucre est tellement supprimé, et, par suite, celui de l'acide citrique tellement développé, qu'en mangeant ce fruit on croirait manger un citron vert. Parmi les diverses sortes d'aliments, de drogues et boissons qui affectent le palais, la gymnema ne prétend pas rendre toutes substances insipides; elle n'a pas d'influence sur les choses âcres, astringentes et acides. Son action paraît être limitée à deux substances : les douces et les amères. Le général Elles affirme cependant qu'elle enlève au fumeur tout le plaisir du cigare. On a dit que le sucre, après la mastication des feuilles, avait le goût du sable; de même, j'ai reconnu que le sulfate de quinine, lorsqu'on a mâché une bonne dose des mêmes feuilles, ressemble beaucoup à de la craie. Je ne proposerai pas de l'employer dès à présent dans l'administration des remèdes nauséabonds; il faut attendre que les propriétés médicales de la gymnema aient été mieux étudiées, car il se pourrait que la quantité du véhicule contrariât l'effet des remèdes. D'après l'expérience de plusieurs amis, ainsi que de la mienne, l'effet ne dure pas vingt-quatre heures, comme on l'avait prétendu, mais seulement une ou deux heures; après ce temps, la langue reprend sa faculté d'apprécier tout ce qui est sucré ou amer.

On a soumis les feuilles pulvérisées à l'action de divers dissolvants, et on a ainsi constaté que la propriété particulière des feuilles de gymnema était de se dissoudre complètement dans l'alcool, et, comme cela eut lieu dans un extrait aqueux du résidu, d'être par conséquent solubles dans l'eau. Comme la benzine et l'éther prennent aux feuilles certains principes de même apparence et de même poids, on comprit qu'on ne gagnerait rien à employer les deux dissolvants; on fit donc l'extraction préliminaire avec de l'éther rectifié. L'extrait éthéré consista en chlorophylle et en deux résines qu'on sépara par solution dans l'alcool. La résine insoluble forma la plus forte portion; elle fut soluble dans le chloroforme, le bisulfure de carbone et le benzène. Elle était élastique et tenace, se décomposa en étant chauffée avec l'acide nitrique, et le produit en fut précipité avec de l'eau; on ne la saponifia que partiellement avec la potasse caustique. Elle fut dissoute à froid par l'acide sulfurique et donna une solution verte; elle parut constituer principalement une résine neutre. La résine soluble dans l'alcool fut facilement saponifiée avec de la soude et fournit avec l'acide sulfurique une couleur vert bleuâtre permanente; comme la première, elle était de nature âcre et laissait à la gorge une sensation de picotement.

La solution alcoolique des feuilles fut presque entièrement soluble dans l'eau; en fait, on put extraire 36 à 37 pour 100 de matière organique en traitant les feuilles séparément par l'alcool et par l'eau; le traitement par l'eau seule enleva 36 pour 100 de

matière. La solution aqueuse de la substance soluble dans l'alcool a une réaction franchement acide; elle ne donne pas de coloration avec le chlorure de fer, ce qui dénote l'absence du tannin. Elle prend une couleur foncée avec les alcalis et fournit un fort précipité avec les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique et acétique. Elle réduit la solution de Fehling par l'ébullition, prend un état nuageux avec celle de Nessler et donne un précipité avec l'acétate de plomb, mais n'en donne aucun avec l'acide tannique ou picrique. On recueillit sur un filtre le précipité produit par l'acide sulfurique et on le lava, jusqu'à ce qu'il eut cessé d'émettre un liquide trouble, avec du chlorure de barium. Il fournit une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme. Avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, le produit donna de belles solutions rouges avec écume orangée, mais celles-ci furent toutes précipitées par l'addition d'acides minéraux. Il fut dissous dans les acides sulfurique concentré et nitrique avec couleur rouge intense; mais il fut détruit dans les deux mélanges et précipité par l'eau. Il fondit à 60° centigrades environ et forma une masse noirâtre cassante. Chauffée dans un tube d'essai, cette substance émit des fumées de créosote, mais on n'obtint pas de cristaux dans l'appareil de sublimation.

Chauffée doucement, elle brûla avec flamme claire sans laisser de cendre. Elle fut précipitée en une forte masse grise par l'acétate de plomb; le sel de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré dans l'eau laissa la substance évaporée rougeâtre dans le filtré de sulfure de plomb. Le corps que nous venons de décrire a les caractères d'un acide organique se rapportant par certains points à l'acide chrysophanique, mais il a quelques réactions distinctement particulières et possède la propriété anti-saccharine attribuée aux feuilles. Je propose de l'appeler *acide gymnémique.*

L'acide gymnémique forme plus de 6 pour 100 des constituants des feuilles de la gymnema, en combinaison avec une base qui n'a pas été isolée. Il existait dans le précipité d'acétate de plomb un autre acide organique qui a été reconnu identique à l'acide tartrique. On traita le filtré provenant des composés de plomb insolubles avec du gaz hydrogène sulfuré, et l'on examina, au point de vue du sucre, la liqueur claire après évaporation. On y découvrit du glucose en certaine quantité par sa réduction immédiate et abondante de la solution Fehling, et le sucre examiné au polariscope montra une rotation à gauche.

Le chloroforme, agité avec une solution alcaline de la feuille, laissa un résidu cristallin de couleur brunâtre; il avait un goût amer et agissait comme un sialagogue. Il donna avec les réactifs alcaloïdes ordinaires des précipités colorés, mais était un principe neutre. On se propose de faire des recherches ultérieures sur cette substance, ainsi que sur l'acide gymnémique.

Après avoir épuisé les feuilles avec de l'éther d'abord, et puis avec de l'alcool, on les traita par l'eau. On sépara la gomme, que l'on estima suivant la manière ordinaire. On trouva un carbohydrate, optiquement inactif, dans cet extrait qui, après ébullition avec un acide, réduisit la solution Fehling.

La soude diluée donna un liquide brunâtre, consistant en matières albumineuses qui n'étaient que partiellement solubles dans les acides alcoolique et acétique; on ne les pesa pas, mais on les calcula par différence.

On employa une solution de 1 pour 100 d'acide hydrochlorique pour enlever l'oxalate de chaux. Un examen microscopique des feuilles pulvérisées montra un beau semis de cristaux agglomérés, analogues à ceux bien connus de la rhubarbe. La dilution du dissolvant acide rendait ce procédé très lent; aussi employa-t-on un acide plus concentré et lava-t-on le marc jusqu'à ce que l'ammoniaque n'y produisît plus de nuage. On laissa reposer les liqueurs obtenues et l'on recueillit sur un filtre le sédiment qu'on fit sécher et qu'on pesa; puis on l'incinéra et on le pesa de nouveau. Le carbonate de chaux fut calculé en oxalate, et la différence entre celui-ci et la première pesée fut comptée comme pararabine. On ne trouva pas d'acide oxalique à l'état libre.

La cendre de la *Gymnema Silvestre* est considérable, fait qui concorde avec la quantité de sels de chaux que contient la plante. Si l'on brûle doucement les feuilles séchées

à l'air, elles laissent jusqu'à 11.65 pour 100 de cendre, et la moitié environ de celle-c consiste en carbonate de chaux.

100 parties contenaient :

15.41 solubles dans l'eau;
78.71 solubles dans l'acide;
5.88 sable et résidu siliceux.

On estima la cellulose en faisant tremper pendant trente heures les feuilles dans de l'acide sulfurique pesant 1.50, puis les lavant, les séchant, les brûlant, et déduisant la cendre; ce résultat ne différa pas matériellement du poids de la poudre totale épuisée qui avait été traitée avec l'eau chlorée.

Le tableau suivant représente l'analyse des feuilles pulvérisées et séchées au soleil :

Extrait éthéré (chlorophyle et résines)		5.51
Extrait alcoolique (acide gymnémique, acide tartrique, glucose, principe amer neutre, résine, etc.)		19.50
Extrait aqueux (gomme, 1.45 pour 100, glucose, carbohydrate et extractif)		16.87
Extrait alcalin, par différence (matières albumineuses et colorantes)		8.15
Solution acide	Oxalate de chaux	7.64
	Pararabine	2.74
Cendre (balance de)		5.69
Cellulose		27.86
Liquide		6.04
		100.00

(*Journal Nature.*)

ESSAI DU CAOUTCHOUC VULCANISÉ

Par Ed. Donath.

(*Zeitschrift. für Chem. Ind.*, 1887, p. 77.)

Les objets et ustensiles en caoutchouc vulcanisé ou durci trouvent chaque jour de nouveaux emplois dans l'industrie, la science et les usages domestiques. Quoique l'on sache assez généralement que les articles en caoutchouc sont de qualités très variables, qu'il en est d'excellents, atteignant très bien le but auquel ils sont destinés, et d'autres tout à fait défectueux et complètement inutilisables, cependant on les achète le plus souvent sans s'assurer préalablement de leur valeur.

Cela tient sans doute à ce que l'effet de la vulcanisation est encore obscur, à ce que l'on connaît mal les causes qui durcissent et rendent cassant le caoutchouc vulcanisé; enfin à ce que les propriétés des différentes sortes de caoutchouc n'ont fait, jusqu'ici, l'objet d'aucune étude d'ensemble, bien que l'on doive à divers observateurs la connaissance de certains éléments qui suffisent dès maintenant à déterminer la valeur des marchandises en caoutchouc.

D'après tout ce que nous savons actuellement, la vulcanisation ne peut être considérée comme un phénomène d'ordre purement chimique, se traduisant par une combinaison en proportions définies. Ce qui le prouve sans réplique, c'est que la vulcanisation se produit aussi bien avec des sulfures métalliques qu'avec le soufre libre; cependant, on ne saurait admettre que les sulfures de mercure, de plomb, etc., abandonnent tout ou partie de leur soufre à quelque composé complexe du caoutchouc. Tout au plus peut-on soutenir qu'il se forme une sorte de combinaison moléculaire en proportions indéfinies, ainsi qu'on suppose que se passent les choses pour une série d'alliages.

On sait que le caoutchouc non vulcanisé durcit à des températures moyennement basses, tandis qu'il s'amollit et perd son élasticité lorsqu'on le chauffe vers 50°-60°; sa résistance aux réactifs est d'ailleurs assez faible.

Le caoutchouc vulcanisé, au contraire, garde son élasticité à froid comme à chaud, résiste bien aux agents chimiques et se comporte tout différemment à l'égard des solvants. Ces caractères rappellent ceux des alliages dont la manière d'être est souvent si dissemblable de celle des composants, quand bien même l'un d'eux n'y existe qu'en proportion relativement minime.

Nous pouvons donc envisager le caoutchouc vulcanisé comme une sorte d'alliage de la substance organique du caoutchouc avec le soufre ou un sulfure métallique; cet état n'est pas la combinaison proprement dite d'où résulterait la formation d'un individu chimique bien caractérisé; il diffère cependant beaucoup d'une simple dissolution ou d'un mélange mécanique.

Quelques auteurs font dépendre la vulcanisation de la formation d'une combinaison chimique. C'est ainsi, par exemple, que Unger (1) écrit : « Nous ne connaissons pas la « nature de la combinaison organique soufrée (qui se forme par la vulcanisation); il « serait possible que l'enduit blanc formé à la surface des gros blocs de caoutchouc, « qui apparaît sous le microscope en petits cristaux brillants et se compose de soufre « et d'hydrocarbure, soit cette combinaison qui, répandue dans la masse, lui commu- « nique les caractères du caoutchouc vulcanisé. »

Quelle que soit la manière de voir à laquelle on se rallie, une chose reste incontestable : c'est que, pour atteindre le but de la vulcanisation, c'est-à-dire pour obtenir une même modification des propriétés physiques et chimiques, il faut une proportion constante de soufre au delà de laquelle la déviation des propriétés initiales deviendrait plutôt défavorable.

Ce rapport normal entre le soufre et le caoutchouc ne nous est pas connu. Les données des auteurs à ce sujet varient notablement. D'après Heinzerling (2), la quantité de soufre employée dans les fabriques varie entre 10 et 24 pour 100; cependant, avec 6 à 7 pour 100 de cet élément, l'on atteindrait déjà la vulcanisation complète et, au delà de cette proportion, le soufre ne jouerait d'autre rôle que celui d'un mélangé inerte, donnant du poids à la marchandise. Hausner (3) donne des indications analogues.

Feichtinger (4) dit que le caoutchouc vulcanisé ne contient pas plus de 1 à 2 pour 100 de soufre chimiquement combiné, et Unger prétend de même que 100 parties de caoutchouc brut exigent au moins 1 partie et au plus 2 parties de soufre.

D'après mes propres renseignements, il est certain que l'addition de soufre, dans la pratique, est toujours notablement supérieure à ces proportions utiles de 1 à 2 pour 100, et l'expérience prouve, comme on le verra plus loin, que l'excès de soufre ajouté, retenu par le caoutchouc à l'état de simple mélange mécanique, est la cause de bien des propriétés défavorables et de modifications désavantageuses de la substance.

On ajoute de plus au caoutchouc des substances minérales dans le but de le colorer ou de lui communiquer plus de dureté ou de résistance. Ici également, d'après tous les renseignements que j'ai obtenus, et, d'après mes propres analyses qu'on lira plus loin, on voit que les limites raisonnables sont aussi largement dépassées dans la pratique.

Pour les objets en caoutchouc vulcanisé, il est difficile de fixer une limite uniforme à cette addition, car, pour un certain nombre d'applications, il importe d'incorporer une très forte proportion de substances minérales, afin de communiquer au caoutchouc la dureté et la résistance qu'il doit offrir, tandis que, pour d'autres usages, la proportion de substances étrangères doit être aussi réduite que possible.

Dans les articles en caoutchouc durci, la gomme-résine ne joue qu'un rôle accessoire

(1) *Z. anal.*, 1885, p. 173.
(2) *Kautschuk und Gutta percha.*
(3) *Kick und Guitl. Woerterbuch*, t. 4, p. 695.
(4) *Dict. de chimie de Fehling.*

par rapport aux substances additionnelles qui en font la base; elle n'intervient plus comme substance élastique, mais simplement comme un liant approprié, que l'on ne préfère à d'autres agglutinants meilleur marché qu'en raison de sa résistance aux agents chimiques et aux dissolvants.

Certaines additions de substances d'origine organique, comme les râpures de liège, les débris de cuir, etc., doivent être considérées comme diminuant dans tous les cas la valeur du caoutchouc.

Les mélanges fréquemment employés dans ces derniers temps avec de l'huile de lin épaissie par le soufre ou d'autres préparations grasses analogues offrent certains avantages dans la fabrication d'articles, comme les tubes de canalisation pour l'eau et le gaz, auxquels ils communiquent une plus grande imperméabilité. De plus, ces mélanges paraissent se conserver beaucoup mieux, en raison sans doute de la protection de la substance du caoutchouc contre l'influence oxydante de l'air atmosphérique.

De ce que nous venons de dire, nous pouvons, il nous semble, conclure déjà que la valeur des articles en caoutchouc est sensiblement proportionnelle à la quantité de gomme-résine élastique qui y est contenue et dépendante du rapport entre cette substance organique et la quantité de soufre ou de sulfure métallique employé à la vulcanisation.

Appelons V la valeur du caoutchouc, S sa teneur en soufre et E sa teneur en matières étrangères minérales ou organiques, exprimées en centièmes; nous pourrons écrire :

$$V = \frac{100 - (S + E)}{S}.$$

Pour déterminer les éléments de V, il nous suffira donc d'une analyse immédiate, simplement chimique, et ce n'est que dans des cas spéciaux que nous aurons à examiner en même temps, par un procédé mécanique, l'élasticité et la résistance du caoutchouc.

Depuis plusieurs années, j'ai essayé de la sorte un grand nombre d'objets en caoutchouc aux usages les plus divers.

Plusieurs auteurs ont avancé que le poids spécifique du caoutchouc manufacturé est un bon indice de sa qualité. Le poids spécifique de la gomme-résine naturelle varie entre 0.926 et 0.948. Toutefois, Hasenclever (1) observe qu'une densité plus légère que celle de l'eau ne démontre pas péremptoirement la bonté d'un caoutchouc, attendu que les râpures de liège ou de bois, par exemple, qui comptent parmi les additions les plus nuisibles, n'alourdissent pas le produit, que 10 pour 100 de cinabre ou de spath pesant influencent sa densité bien plus notablement qu'une proportion plus forte de talc ou de magnésie, etc.

Pour déterminer le poids spécifique d'un caoutchouc au picnomètre (2), il faut diviser l'échantillon en minces lanières à peu près de même longueur; puis, après l'avoir pesé, on le fait bouillir avec de l'eau dans le flacon, de manière à éliminer les bulles d'air qui adhèrent assez fortement à certains fragments. Beaucoup d'échantillons qui nagent à la surface de l'eau tombent au fond du vase après cette opération.

Des tubes en caoutchouc examinés en Belgique ont donné les chiffres suivants :

	Bonne qualité.	Mauvaise qualité.
Poids spécifique........	0.99 à 1.20	1.26 à 1.52
Cendres	2.83 à 25.00 pour 100.	34.30 à 38.60 pour 100.

Les cendres des produits inférieurs étaient composées surtout de craie, d'oxyde de zinc et d'oxyde de fer, ce dernier dominant dans les tubes de couleur rouge (3).

(1) *Zeitsch. deutsch. Ing.*, 1872, p. 787.
(2) Modification du flacon à densité classique.
(3) *Monit. belge*, 1877, p. 306.

C. Reinhardt a publié les résultats suivants :

	I.	II.
Poids spécifique	1.840	1.958
Cendres	53.57 pour 100.	62.66 pour 100.

cendres composées principalement de spath pesant et d'oxyde de zinc.

Moi-même, j'ai trouvé pour :

a) Tube à gaz de couleur blanche;
b) Tube d'excellente qualité, rouge;
c) Tube rouge, qualité moyenne;
d) Balle en caoutchouc rouge, à parois très épaisses :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Poids spécifique	1.016	1.134	1.089	1.133
Cendres pour 100	6.62	8.14	11.72	21.86
Produit dominant dans les cendres	Oxyde de zinc.	Sb^2O^4.	Cinabre.	Cinabre.

Il semble donc que le poids spécifique du produit ne dépende pas uniquement de la nature et de la quantité de la substance additionnelle, mais aussi du procédé de vulcanisation et du moyen mécanique employé pour incorporer la matière minérale.

Autres analyses :

e et *f*) Plaques en caoutchouc :

	e.	*f.*
Poids spécifique	1.566	1.488
Cendres	56.08	72.10
Produit dominant	Craie et gypse.	Oxyde de zinc.

Dans le dernier cas, la cendre avait conservé la forme des petits cubes de l'échantillon découpé.

Le poids spécifique d'un caoutchouc commercial permet donc, jusqu'à un certain point, d'apprécier sa valeur, alors que les substances additionnelles minérales ne sont pas, en même temps, des agents de vulcanisation, comme, par exemple, le cinabre, le sulfure d'antimoine et d'autres, car, dans ce cas, ces agents augmentent la densité du caoutchouc beaucoup plus que l'addition de talc ou d'autres substances minérales légères, et cependant, loin de lui nuire, ils augmentent presque toujours sa qualité et sa durée. Les caoutchoucs d'un poids spécifique supérieur à 1.3 doivent être, sans exception, considérés comme défectueux, car ils ne contiennent pas moins de 30 pour 100 de substances minérales qui en diminuent la valeur.

Détermination des substances minérales.

On ne peut la réaliser, dans tous les cas, par une simple calcination de l'échantillon, car quelques-uns des adjuvants habituels, comme le cinabre par exemple, sont volatils ou bien se réduisent et se modifient en perdant l'un de leurs éléments, comme les sulfures d'antimoine. L'un des produits que l'on rencontre le plus fréquemment incorporé aux caoutchoucs de qualité moyenne est la craie; celle-ci, sous l'influence de la température de la calcination et en présence de matières organiques réductrices, se transforme partiellement en chaux vive, et l'on comprend que, dans ce cas, le poids du résidu ne représente pas le poids de la substance minérale ajoutée. De plus, une partie de la chaux peut s'unir aux produits de la calcination du soufre employé à la vulcanisation et se retrouver dans les cendres sous la forme de sulfate ou de sulfite de calcium.

Il résulte de ces considérations que le dosage précis des adjuvants minéraux du caoutchouc ne sera pas, dans bien des cas, une opération très simple. Le plus souvent, on pourra se contenter d'un dosage approximatif, que l'on pratique de la manière suivante :

On imbibe 1 à 1 gr. 5 de l'échantillon découpé en petites lanières minces avec une solution saturée de nitrate d'ammoniaque, on fait sécher et l'on jette l'un après l'autre les fragments imprégnés de nitre ammoniacal dans un creuset de porcelaine couché presque horizontalement et chauffé au rouge. Si l'on a reconnu, par un essai qualitatif préalable, que l'échantillon n'est pas très chargé de chaux, on peut peser directement le produit de la calcination; au contraire, si la cendre contient beaucoup de chaux libre, on la mouille avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on évapore et l'on sèche à flamme faible pour peser.

C. Reinhardt traite l'échantillon de caoutchouc par l'acide nitrique bouillant qui dissout la substance organique, et, après évaporation à siccité de la liqueur avec HCl, il dose suivant les méthodes classiques les oxydes de zinc, de calcium, de magnésium, etc. Pour la généralité des cas, il est inutile de recourir à ce procédé, évidemment très exact, mais long. Le pour cent approximatif de substances étrangères, que l'on détermine par la pesée des cendres convenablement préparées, donnera des indications toujours suffisantes pour fixer la valeur de l'échantillon analysé.

Comme minimum de cendres, j'ai trouvé 6.62 pour 100 dans un tube à gaz et, comme maximum, 72.21 pour 100 dans un anneau pour joints.

Voici l'ordre de fréquence dans lequel j'ai rencontré les diverses substances minérales :

Craie, oxyde de zinc, gypse, spath pesant, puis un silicate de magnésie, probablement du talc moulu. Je n'ai jamais trouvé l'oxyde de fer en proportions notables; ce produit ne semble pas être employé pour charger le caoutchouc.

Pour doser le cinabre, j'opère comme suit : je pèse 1 gramme à 1 gr. 5 de l'échantillon finement divisé à la râpe ou découpé en très petits fragments au couteau; je le traite, dans un vase à précipité allant au feu, par 30 centimètres cubes environ d'acide nitrique de moyenne concentration, et je chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges. Dans ces conditions, la substance du caoutchouc se dissout entièrement, tandis que le cinabre reste inattaqué. Après refroidissement, on décante le liquide clair du précipité lourd de sulfure de mercure et on lave le résidu à deux ou trois reprises par l'acide nitrique. On ne peut laver aussitôt avec de l'eau, car la dissolution nitrique du caoutchouc précipite à son contact (1).

On recueille les parcelles de cinabre qui ont pu passer avec les liqueurs de lavage, on les réunit à la masse principale, dans le verre de bohême taré, on lave à l'eau, on sèche à 100° et l'on pèse.

On reconnaît d'ailleurs presque toujours la présence du cinabre dans un caoutchouc à la couleur rouge vive, nuance corail, qu'il lui communique. On procède à l'essai qualitatif comme ci-dessus et l'on caractérise le cinabre lavé par la coloration noire qu'il prend au contact du nitrate d'argent ammoniacal. Les caoutchoucs vulcanisés au cinabre sont toujours plus denses que l'eau; j'ai trouvé 11.72 pour 100 de cet agent dans la substance d'un tube à gaz et 21.86 pour 100 dans une balle à parois épaisses. Ces deux caoutchoucs étaient d'excellente qualité et ont conservé leur élasticité et leur souplesse après plusieurs années; il est à remarquer que leur coupe fraîche présentait une viscosité que l'on ne rencontre pas dans les caoutchoucs préparés d'autre manière.

Les caoutchoucs colorés en rouge moins intense ou en brun rouge contiennent en général le sulfure d'antimoine comme agent principal de vulcanisation. D'après Unger, on emploie rarement le sulfure Sb^2S^3 isolé; les fabricants se servent le plus souvent d'une dissolution de sulfoantimoniate, d'hyposulfite et de polysulfures de calcium qu'ils

---

(1) Je ferai remarquer à ce sujet que le caoutchouc se comporte, vis-à-vis de l'acide nitrique, d'une manière tout à fait analogue à la résine de pin. Avec les deux produits, on obtient à l'ébullition une dissolution complète, d'où l'eau sépare des flocons blancs jaunâtres, qui se dissolvent en brun rouge dans l'ammoniaque.

Parmi les produits de l'oxydation de la résine de pin par l'acide nitrique, on trouve l'acide isophtalique et l'acide trimellithique.

précipitent par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le produit ainsi obtenu est un mélange de soufre doré d'antimoine, de gypse et de soufre libre en proportions très variables.

En calcinant dans une capsule de porcelaine un échantillon de caoutchouc contenant du sulfure d'antimoine, une partie de cet élément se volatilise à l'état d'acide antimonieux; cependant, la plus grande proportion se retrouve dans le résidu, et celui-ci peut donc toujours servir à caractériser la présence du sulfure d'antimoine. A cet effet, on le fond avec trois ou quatre parties d'hyposulfite de sodium bien sec ou de sulfure de sodium cristallisé, on épuise la fusion par l'eau bouillante et l'on déplace, dans le liquide filtré, le sulfure d'antimoine orangé par l'acide chlorhydrique.

Le procédé de dosage du sulfure d'antimoine dans le caoutchouc, publié par Unger, est très recommandable; je le préfère à toutes les méthodes que j'avais essayées auparavant. Voici en quoi il consiste :

1 gr. 5 environ de l'échantillon finement divisé est chauffé, dans un spacieux creuset de porcelaine, avec 10 grammes de sulfure de sodium cristallisé; on modère la flamme jusqu'à ce que le bouillonnement cesse de se produire, puis on pousse peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. Après refroidissement, on extrait à l'eau, on sépare le charbon et l'on traite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. Unger rassemble sur un double filtre taré le précipité de sulfure d'antimoine et de soufre, le calcine doucement dans un double creuset jusqu'à ce que l'excès de soufre ait été volatilisé et pèse comme Sb^2S^3.

On peut aussi, après avoir séché le précipité de soufre et de sulfure d'antimoine jusqu'à poids constant, en prélever une partie aliquote, que l'on transforme par les moyens connus en oxyde Sb^2O^4.

Ou bien encore, lorsque l'on n'a pas beaucoup de sulfure d'antimoine, on lave par décantation en passant les liqueurs sur un petit filtre; on reprend le précipité par le sulfure d'ammonium avec un peu d'ammoniaque à chaud. La dissolution est passée sur le même petit filtre qui a recueilli les parcelles entraînées par la décantation. Elle contient tout le sulfure d'antimoine. On l'évapore doucement dans un creuset de porcelaine et finalement on transforme le sulfure d'antimoine en Sb^2O^4.

Dans un caoutchouc d'excellente qualité, employé à la confection de lacets et de fils élastiques, j'ai trouvé 11.80 pour 100 de sulfure Sb^2S^3. Les produits vulcanisés au moyen du sulfure d'antimoine, reconnaissables à leur couleur rouge brune et vendus souvent sous l'étiquette de « caoutchoucs souples », ont généralement été trouvés de très bonne qualité. Non seulement ils offraient une élasticité et une souplesse remarquables, mais ces qualités se sont conservées à peu près intactes après huit ans. A la vérité, ces produits sont, de tous les caoutchoucs manufacturés, ceux que le commerce paye le plus haut prix.

Dosage du soufre.

C'est un des éléments intéressants à déterminer. Au début, je le dosais de la manière suivante, au cas, bien entendu, où le caoutchouc n'était chargé d'aucun sulfate, comme le plâtre, le spath pesant, etc.

Je pesais 1 gramme de la substance finement divisée à la râpe ou à la lime, et je chauffais avec de l'acide nitrique concentré jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses; la dissolution, additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, était évaporée à siccité; le résidu repris par l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique et, dans la liqueur filtrée, je précipitais l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum. Les produits organiques résultant de l'oxydation du caoutchouc précipitent en partie par la dilution et, dans tous les cas, rendent les filtrations difficiles et longues.

Aussi ai-je fait usage, par la suite, du procédé de dosage du soufre dans les combustibles décrits par Eschka (1), avec cette seule modification qu'en raison de la combustion

(1) *Oesterr. Ztft. Bergh.*, 1874, p. 111.

difficile du caoutchouc, j'ajoute à son mélange oxydant, outre le nitrate d'ammoniaque, du nitrate de magnésie.

Je mélange intimement :

Caoutchouc finement divisé	0 gr. 5 à 1 gramme.
Magnésie calcinée	1 gramme.
Nitrate de magnésie	1 —
Nitrate d'ammonium	1 —
Carbonate de sodium	1 —

Je dispose ce mélange dans un creuset allongé étroit, et je le recouvre avec une couche du mélange des sels ci-dessus. Le creuset, fixé obliquement, presque couché, est chauffé d'abord à la partie supérieure, puis, peu à peu, vers le fond et jusqu'au rouge. Son contenu, parfaitement blanc, est extrait avec 300 centimètres cubes environ d'eau chaude; la dissolution est filtrée, acidulée par HCl et précipitée par le chlorure de baryum. Par ce procédé, on dose naturellement, en même temps que le soufre employé à la vulcanisation, tout celui qui se trouvait dans l'échantillon à l'état de sulfate de calcium, de baryum, etc. Pour connaître le soufre de vulcanisation, il faut doser ces derniers.

Si l'on a affaire au sulfate de baryum seul, le problème ne présente aucune difficulté. Il en est de même si le sulfate de calcium a été employé seul comme charge; mais si l'on a incorporé, par exemple, en même temps que du gypse, de la craie, ce qui arrive assez souvent, une partie du sulfate de calcium que l'on trouve dans les cendres peut avoir pris naissance durant la calcination aux dépens du soufre et de la craie. D'un autre côté, le gypse peut se réduire partiellement en sulfure de calcium et se retrouver à cet état dans les cendres, si l'on n'a pas soumis celles-ci à une calcination assez soutenue. Dans ces cas, le dosage du soufre, qui se trouvait primitivement à l'état de sulfate, ne peut être effectué de façon absolument exacte.

Unger dose le soufre total en fondant environ 0 gr. 5 de l'echantillon divisé en une centaine de petits morceaux avec un mélange de 12 grammes d'oxyde de cuivre et 2 grammes de sel de soude. Ce procédé est également recommandable.

Je dois citer encore le procédé imaginé par Reinhardt pour le dosage du soufre de vulcanisation seul. L'échantillon est introduit dans un tube en verre peu fusible, fermé à un bout, et portant vers son milieu un renflement; on étire ensuite à la lampe l'extrémité ouverte et on la ferme. On chauffe la partie contenant le caoutchouc à flamme directe; le soufre de vulcanisation distille et se condense avec d'autres produits de distillation sèche dans la partie renflée du tube. On le dose ensuite par l'un des procédés connus. Il faut observer qu'une partie du soufre de vulcanisation peut très bien être retenue à l'état de sulfite par l'oxyde de zinc ou la craie, et, par conséquent, échapper à la distillation et au dosage.

En résumé, nous ne connaissons encore aucune méthode pour la détermination directe du soufre de vulcanisation, et nous ne pouvons, dans certains cas, qu'en apprécier, avec plus ou moins d'approximation, la proportion au moyen d'un calcul indirect.

J'ai trouvé, en opérant suivant les indications d'Eschka :

a) Pour un caoutchouc façonné en bouchon :

Cendre	25.85 pour 100 composée principalement de craie, de magnésie et de silice.
Soufre	6.47 pour 100.

b) Pour un caoutchouc de bouchon également :

Cendre	23.78 pour 100 composée comme ci-dessus.
Soufre	7.21 pour 100.

c) Dans une plaque de caoutchouc pour joints :

Cendre	56.08 pour 100 composée d'oxyde de zinc et de craie.
Soufre	5.48 pour 100.

Pour deux caoutchouc chargés avec du cinabre :

	d.	e.
	—	—
Cinabre	11.72 pour 100	21.86 pour 100.
Soufre calculé d'après le pour 100 de cinabre	1.61 —	3.01 —
Soufre total trouvé directement	1.90 —	3.28 —

Il semble, d'après ces analyses, que ces deux sortes de caoutchouc ont été vulcanisées par le cinabre seul. Ceci s'accorde, d'ailleurs, avec ce que disent les ouvrages sur l'emploi du cinabre comme agent de vulcanisation. C'est là, remarquons-le en passant, un très sérieux argument contre l'hypothèse d'une combinaison entre le soufre et le caoutchouc. Car, en se dissolvant dans l'acide nitrique, ces caoutchoucs abandonnent le cinabre comme tel, et, par conséquent, aussi la totalité de leur soufre, ce qui ne saurait être si une partie du soufre était entrée en combinaison chimique avec le caoutchouc.

Voici un mode d'essai rapide permettant de juger grossièrement, il est vrai, mais avec une suffisante approximation dans la plupart des cas, de la teneur en soufre de vulcanisation. On découpe 1 gramme de caoutchouc dont la teneur en soufre est connue. On le fait bouillir pendant un certain temps : une demi-heure, une heure, etc., avec de la potasse caustique de concentration moyenne, par exemple $d = 1.2$. On traite exactement de la même manière, et en même temps l'échantillon qu'il s'agit d'essayer. On décante les liqueurs, on les ramène à la même concentration et l'on ajoute à chacune 1 centimètre cube d'une solution d'acétate de plomb. On conclut de l'abondance relative du précipité noir dans les deux verres à la teneur respective des échantillons en soufre.

Bien entendu, on ne peut essayer, par ce moyen, les caoutchoucs vulcanisés par des sulfures métalliques. Les deux échantillons au cinabre dont nous avons transcrit les analyses ci-dessus n'ont donné, lorsqu'on a ajouté l'acétate de plomb à leur décoction alcaline, qu'une faible teinte brunâtre, fait qui vient à l'appui de ce que nous disions des propriétés vulcanisantes du sulfure de mercure seul.

Voilà à peu près tout ce qu'il y a à dire sur l'essai des caoutchoucs au point de vue de leurs emplois industriels (1). Mais si l'on est appelé à examiner des objets servant directement à l'homme, tels que les tubes des biberons, des appareils de chirurgie, etc., il faut, de plus, s'assurer qu'aucune des substances associées au caoutchouc ne peut agir défavorablement sur l'organisme.

Tollens (2) a recueilli un certain nombre de faits qui prouvent l'influence malsaine non seulement des tubes et des bouts de biberons, mais aussi des jouets, animaux, poupées et autres, en caoutchouc chargés d'oxyde de zinc. Il pense que le caoutchouc employé à la fabrication des instruments de chirurgie doit souvent offrir une composition défectueuse.

J'ai analysé un caoutchouc blanc destiné à la chirurgie dentaire; j'y ai trouvé :

Oxyde de zinc	43.96
Craie	0.62
Oxyde de fer	Traces.
Soufre	26.60
Caoutchouc	28.82
	100.00 (3)

(1) Je me propose de revenir plus tard sur l'analyse des caoutchoucs auxquels on a mélangé ou incorporé des substances de nature organique.

(2) *Ber. deutsch. Ges.*, 1876, p. 1542.

(3) La méthode d'analyse de M. Ed. Donath laisse place à une incertitude dans l'interprétation des résultats. Profitons de l'exemple ci-dessus pour la signaler. L'auteur a dosé le soufre total par oxydation et il admet, sans preuve, que cette proportion énorme de soufre se trouve à l'état libre dans le produit. Cela peut être en réalité : un caoutchouc ainsi composé doit se ramollir à l'eau bouillante et redevenir très dur à la température ordinaire, qualité recherchée dans les masses à modeler qui servent à prendre l'empreinte des mâchoires. Mais il se pourrait aussi que ce soufre soit en partie combiné au zinc ; ce dernier

Un autre caoutchouc, également destiné à la chirurgie dentaire, contenait du cinabre comme matière colorante. On admet, il est vrai, que ce composé, seul de tous les dérivés du mercure, n'est pas toxique.

Je rappellerai, en terminant, les observations de divers auteurs sur les modifications que subit avec le temps le caoutchouc vulcanisé et les moyens de prévenir ces altérations.

Le caoutchouc non vulcanisé durcit avec le temps et perd son élasticité; en même temps, il subit une oxydation superficielle. La lumière modifie également ses propriétés et d'une façon assez énergique pour que Swan (1) ait pu proposer d'utiliser cette action industriellement.

Les altérations que l'air et la lumière font subir au caoutchouc naturel paraissent se produire plus rapides et plus profondes avec le caoutchouc vulcanisé. D'après Arthur W. Wright (2), l'ozone attaque énergiquement le caoutchouc vulcanisé; il ronge les tubes et il se forme de l'acide sulfurique.

Le caoutchouc préparé avec des sulfures métalliques et non avec le soufre conserve plus longtemps ses propriétés initiales et résiste infiniment mieux aux causes d'altération naturelles. Aussi suis-je fermement convaincu que l'excès de soufre employé à la vulcanisation est un facteur influent de la rapide destruction de certains caoutchoucs manufacturés.

On peut admettre que le soufre, incorporé au caoutchouc à une température de 120° environ, se concrète d'abord à l'état amorphe, pour reprendre, avec le temps, une forme cristalline. On s'expliquerait ainsi que la masse perde sa souplesse et devienne cassante.

Indépendamment de toute hypothèse, il est établi que pour conserver le caoutchouc il faut le tenir, autant que possible, à l'abri de l'air et de la lumière.

D'après une communication du professeur V. Rauscher, on conserve très bien certains objets en caoutchouc dans des vases pleins d'eau bouillie.

Hempel (3) pense que l'évaporation continue des dernières traces du solvant employé au moment de la vulcanisation est la cause du durcissement progressif du caoutchouc. Ceci me semble peu admissible. Par contre, le moyen proposé par cet auteur pour conserver le caoutchouc est tout à fait recommandable. Il consiste à les ranger dans un grand vaisseau en verre, muni d'un couvercle et où se trouve enfermé un petit récipient ouvert contenant une petite quantité de pétrole ordinaire. Hempel arrive même à régénérer de vieux objets devenus durs et cassants en les exposant pendant quelques instants aux vapeurs de sulfure de carbone et en les laissant séjourner ensuite quelques jours dans le vase en verre saturé de vapeurs de pétrole.

Moi-même j'ai réussi à rendre de nouveau utilisables des bouchons de caoutchouc complètement hors d'usage en les faisant bouillir avec de la soude étendue ou en les abandonnant pendant quelques jours dans de l'ammoniaque étendue qui jouit à un haut degré de la propriété de faire gonfler le caoutchouc.

---

métal n'existerait pas dans la composition à l'état d'oxyde mais bien à l'état de sulfure. Dans cette hypothèse, on calculerait pour la composition dudit caoutchouc :

Sulfure de zinc	53 parties (environ).
Soufre libre	9 — —
Caoutchouc	38 — —
	100 parties.

Ce qui semblerait plus rationnel.

(*Note du traducteur.*)

(1) *Muspratt*, 3e édit., vol. 3, p. 1654.
(2) *Poggend. Ann.*, t. 146, p. 626.
(3) *Berichte d. deutsch. chem. G.*, 1882, p. 184.

LES MORDANTS DE NICKEL; DE LEUR EMPLOI DANS L'IMPRESSION ET LA TEINTURE DU COTON

Par L. Liechti et G. Ulrich.

(*Zeitschrift für die Chemische Industrie.* 1887, p. 101.)

Ces dernières années ont vu naître une foule de nouvelles matières colorantes artificielles. Cette partie de la chimie appliquée a donné lieu à de nombreuses études, les unes intéressantes au point de vue scientifique seulement, les autres plus particulièrement utiles à l'industrie. En même temps que ces nouveaux pigments apparaissaient sur le marché, les chimistes praticiens s'occupaient de trouver des méthodes pour les fixer convenablement sur les fibres. Les bulletins de la société industrielle de Mulhouse, le *Journal of the Society of Dyers and colourists*, les *Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums*, de Vienne, et d'autres offrent tout un ensemble de publications sur ce sujet. C'est une contribution à ce même ordre de connaissances que nous pensons apporter aujourd'hui par le présent mémoire sur la chimie et sur l'emploi des sels de nickel comme mordants.

Le prix du nickel était trop élevé, il y a une dizaine d'années, pour que l'emploi de ses sels dans la teinture ou l'impression ait pu se généraliser. Dans ces derniers temps, son prix est tombé de telle manière qu'aujourd'hui il ne peut plus être un obstacle à l'usage des mordants de nickel.

Notre travail, en ce qui concerne ces mordants, a peu de précédents ; en dehors d'un essai de E. Dollfus (1) pour fixer le bleu d'alizarine avec l'oxyde de nickel, et un autre essai de Stamm (2) pour l'orangé d'alizarine, nous ne connaissons aucune publication sur ce sujet. Ce qu'on va lire est donc presque exclusivement le résultat de nos propres recherches.

Nous nous sommes préoccupés d'abord de l'étude chimique des sels de nickel qui pouvaient offrir de l'intérêt comme mordants ; nous allons résumer succinctement le résultat de nos expériences à cet égard.

Généralités sur les sels de nickel. — On sait que le nickel ne fournit pas une série de combinaisons d'un degré d'oxydation particulièrement stables, comme c'est le cas pour l'aluminium, le chrome, le fer. De là un choix assez restreint de sels utilisables industriellement. A la vérité, nous avons réussi à faire usage d'un hydrate d'oxyde de nickel ; mais nous avons dû le produire indirectement en fixant sur la fibre un sel d'oxydule de nickel que nous avons oxydé ensuite.

Nous avons principalement utilisé les sels suivants :

Sulfate de nickel	$NiSO^4$.
Chlorure de nickel	$NiCl^2$.
Chlorure double de nickel et d'ammonium	$2\,NiCl^2.AzH^4Cl$.
Nitrate de nickel	$Ni(AzO^3)^2$.
Chlorate de nickel	$Ni(ClO^3)^2$.
Sulfocyanate (rhodanate) de nickel	$Ni(CAzS)^2$.
Acétate de nickel	$Ni(C^2H^3O^2)^2$.
Acétonitrate de nickel	$Ni(C^2H^3O^2)(AzO^3)$.
Acétosulfate de nickel	$Ni^2(C^2H^3O^2)^2(SO^4)$.

Les autres sels que nous avons essayés se sont trouvés, pour une cause ou pour une autre, impropres à une application industrielle, soit en raison des difficultés de leur préparation et de leur emploi, soit en raison de leur prix trop élevé.

(1) *Bull. Mulh.*, 1878, p. 667

(2) *Ibid*, 1877, p. 23.

Nous résumons dans le tableau suivant les principales propriétés de ces sels :

NOM DES SELS.	FORMULE CHIMIQUE.	SOLUBILITÉ DANS L'EAU.	RÉACTION AVEC Ammoniaque.	Carbonate de soude.	Soude caustique.	Chlorure de chaux.	OBSERVATIONS.
Sulfate de nickel.....	$NiSO^4 + 7$ aq.	Grande.	Soluble.	Donne un précipité de carbonate basique de nickel.	Précipite de l'hydrate d'oxydule de nickel.	Précipite de l'hydrate d'oxyde de nickel.	Le phosphate de sodium, l'arséniate de sodium et le silicate de sodium ne précipitent que partiellement les sels de nickel.
Chlorure de nickel...	$NiCl^2 + 6$ aq.	Id.					
Chlorure double de nickel et d'ammonium.	$NiCl^2.AzH^4Cl$.	Id.					
Nitrate de nickel.....	$Ni(AzO^3)^2$.	Très grande hygroscopique.	Facilement solubles dans un excès de réactif.				
Chlorate de nickel....	$Ni(ClO^3)^2$.	Id.					
Sulfocyanate de nickel.	$Ni(CAzS)^2$.	Id.					
Acétate de nickel.....	$Ni(C^2H^3O^2)^2 + 4$ aq.	Moins soluble que les précédents.					
Acétonitrate	$Ni(C^2H^3O^2)(AzO^3)$.	Très soluble hygroscopique.					
Acétosulfate	$Ni^2(C^2H^3O^2)^2(SO^4)$.	Bien soluble.					

Comme point de départ pour la préparation de tous les autres sels de nickel, nous employons le sulfate dont le prix relatif est le plus favorable. Toutefois, ce sel ne peut être utilisé directement pour le mordançage; sa tendance à la cristallisation offre certains inconvénients dans l'application. On sait que les mordants que l'on fixe par imprégnation doivent, autant que faire se peut, ne pas tendre à la cristallisation qui cause des inégalités dans le fixage. Le sulfate de nickel ne peut être fixé également sur une étoffe que lorsque celle-ci, aussitôt imprégnée, est immédiatement suspendue dans la chambre chaude humide. Si l'on sèche trop rapidement, la formation de cristaux est inévitable.

Nous avons examiné également la dissolution ammoniacale du sulfate de nickel ; cette dissolution dépose, dans certaines conditions, des cristaux prismatiques dont la composition est : $NiSO^4 + 2H^3Az + 2H^2O$. Nous n'avons pu en tirer parti pour le mordançage du coton à cause de l'excès d'ammoniaque nécessaire pour maintenir la liqueur claire; un autre inconvénient provient du précipité de carbonate de nickel qui se forme aux dépens de l'acide carbonique dont les solutions ammoniacales ne sont jamais parfaitement exemptes. La solution de sulfate de nickel ammoniacal a été recommandée par d'autres auteurs comme un excellent mordant pour laine.

Le sulfate double de nickel et d'ammoniaque, $NiSO^4(AzH^4)^2SO^4 + 6$ aq., a dû de même être rejeté, à cause de sa tendance à cristallisation. Une solution contenant 1 partie de ce sel pour 10 parties d'eau a fourni une abondante cristallisation au bout de peu d'heures.

Le chlorure de nickel, $NiCl^2$, donne déjà de meilleurs résultats ; en raison de sa grande solubilité et de son peu de disposition à cristalliser, il offre tout avantage comme mordant pour la teinture.

Le chlorure double de nickel et d'ammoniaque, $NiCl^2, AzH^4Cl + 6$aq. cristallise moins aisément que le sulfate double.

Le rhodanure $Ni(CSA)^2$ est d'un emploi très commode. Immédiatement après l'imprégnation, le sel de nickel se trouve fixé sur la fibre. Il cristallise assez difficilement et fournit avec l'ammoniaque une solution bleue, qui, elle, cristallise au contraire très facilement.

Le nitrate de nickel $Ni(AzO^3)^2$, peu cristallisable, donne d'aussi bons résultats que le sulfocyanate.

Contrairement à toute attente, l'acétate de nickel Ni $(C^2H^3O^2)^2$ offre une tendance marquée à la cristallisation, en sorte que son emploi dans la teinture est à peu près impossible. Nous avons bien réussi à le fixer très également par imprégnation, mais par un mode opératoire qui est impraticable en grand. Par contre, ce sel peut rendre de grands services dans l'impression, bien que sa solubilité assez faible puisse restreindre le nombre de ses applications. Il faut 6 parties d'eau pour dissoudre une partie d'acétate de nickel.

L'acétonitrate de nickel Ni (AzO^3) $(C^2H^3O^2)$ obtenu en traitant 100 grammes de sulfate de nickel par 58 gr. 8 de nitrate de plomb et 73 gr. 18 d'acétate de plomb. Ce sel est très soluble, peu disposé à la cristallisation et d'un emploi commode pour l'impression.

L'acétosulfate de nickel Ni^2 (SO^4) $(C^2H^3O^2)^2$ obtenu en mélangeant une solution aqueuse de 100 grammes de sulfate avec 73 gr. 18 d'acétate de plomb, très soluble, tendance marquée à la cristallisation, donne cependant de bons résultats en impression.

Le chlorate de nickel Ni $(ClO^3)^2$. Nous avons essayé ce sel pour des cachous-vapeur avec plein succès. Notre composition contenait le chlorate mélangé à l'acétate, dans la proportion de 1 molécule du premier pour 2 molécules du second.

En résumé, les sels que nous avons examinés peuvent être groupés, dans l'ordre suivant, en :

Sels à employer dans la teinture : chlorure double de nickel et d'ammonium, chlorure, nitrate, sulfocyanate, sulfate et acétosulfate.

Sels à employer dans l'impression : acétonitrate, acétosulfate et acétate.

Fixation du mordant. — On sait qu'en principe on recherche dans un mordant les qualités suivantes :

Premièrement, la combinaison de l'oxyde que l'on veut fixer avec l'acide qui le tient en dissolution doit être aussi peu stable que possible de manière que la séparation des deux constituants se produise sous l'influence d'agents peu énergiques. Secondement, l'acide du mordant doit aussi avoir aussi peu d'action que possible sur la fibre.

Rappelons, comme exemple, le cas des mordants de fer, plus spécialement de l'acétate ferreux qui, par simple exposition dans la chambre dite d'oxydation, perd peu à peu son acide acétique tandis que, simultanément, l'oxyde ferreux se transforme en oxyde ferrique.

L'acétate de nickel se comporte de toute autre manière. Non seulement il se dessèche sans perdre d'acide acétique et s'oxyder, mais, comme nous l'avons vu, il cristallise aisément, cause d'inégalités dans la distribution du mordant.

Avec le procédé suivant, nous avons réussi finalement à fixer l'acétate de nickel à peu près quantitativement et sans aucune inégalité. Nous avons imprégné la fibre sous assez forte pression et vaporisé la marchandise encore humide sous pression, pendant trois quarts d'heure, enfin lavé à grande eau. Nous avons teint l'échantillon en alizarine contre un type mordancé avec du chlorure de nickel fixé au moyen de carbonate de soude. Les deux teintures étaient pareilles.

Nous savons d'ailleurs très bien que ce mode de fixation n'est guère praticable dans l'industrie.

Nous n'avons obtenu que de mauvais résultats en cherchant à fixer l'oxyde de nickel au moyen du sesquicarbonate d'ammoniaque, de l'ammoniaque, des phosphates, arséniates et silicates de sodium, de la craie. Nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats avec les solutions ammoniacales d'oxyde de nickel à cause du dépôt de carbonate ou de sous-carbonate qui s'y forme toujours. Il en a été de même dans nos essais avec les sulfates basiques. Après beaucoup d'essais infructueux nous en sommes revenus au fixage par les alcalis caustiques, soude ou potasse, qui, dans certaines conditions de concentration et de température, conduisent à une parfaite réussite.

Avec la soude caustique étendue et froide, il faut un très long passage pour déplacer et fixer l'oxyde de nickel ; encore ne peut-on éviter un coulage partiel. Au contraire, avec un bain contenant 20 grammes de soude caustique à 70 pour 100 NaOH, par litre et

bouillant, la fixation a lieu instantanément et quasi quantitativement. Nous avons eu un succès encore plus complet avec des solutions de carbonate de sodium également concentrées et bouillantes. Nous nous sommes arrêtés à un bain contenant 150 grammes de sel de soude (soude à l'ammoniaque) par litre. En diminuant cette concentration, on modifie défavorablement le résultat.

Dans ces conditions, aussi bien avec les alcalis caustiques que carbonatés, il suffit d'un passage d'une demi-minute dans le bain bouillant ; il faut naturellement prendre ses précautions pour que l'immersion du tissu dans le bain soit bien régulière. Nous avons trouvé avantage, dans tous les cas, à sécher la marchandise imprégnée de sel de nickel avant de la passer au bain fixateur.

Pour les tissus, le procédé ci-dessus n'offre aucune difficulté ; il a été souvent employé pour d'autres mordants. Mais lorsqu'il s'agit de teindre ainsi la fibre en écheveaux, l'opération devient délicate et d'une main-d'œuvre coûteuse. A la vérité, on mordance en chrome par un procédé analogue, on est obligé de fixer après coup en bain alcalin bouillant. Mais aussi voyons-nous le mordant de chrome bien moins employé, malgré ses autres avantages, que les mordants de fer et d'alumine. Nous nous sommes donc proposés, dès le début, de trouver une méthode de fixation de l'oxyde de nickel qui permît de se dispenser du passage en bain alcalin bouillant.

Dans nos essais avec des tissus préparés à l'huile, nous avions, dès le début, remarqué la favorable influence de l'acide sulfoléique (huile pour rouge turc) et nous avons essayé de mordancer simplement au moyen de préparations grasses, sans fixage ultérieur. Nous avons réussi en préparant le tissu ou les écheveaux dans un bain d'huile tournante à 7 1/2 pour 100, séchant et passant ensuite en bain de nickel. La fixation était presque totale. Il est bon de suspendre un peu de temps la fibre mordancée, de la rincer soigneusement et de la teindre aussitôt après.

L'influence de la préparation d'huile est très marquée, comme nous venons de le dire ; elle est plus nette lorsque l'on huile d'abord pour passer ensuite en bain de nickel que lorsqu'on opère inversement. Les bains gras doivent être à 5 jusqu'à 7 1/2 pour 100 d'acide sulforicinique, sulfoléique, etc. Nous n'avons pas trouvé avantage à vaporiser la fibre entre le passage dans ce bain et le mordançage en nickel.

Teinture, influence du vaporisage avant l'avivage au savon alizarine. — L'alizarine fournit avec l'oxydule de nickel une laque rouge violette insoluble dans l'eau que nous avons trouvée composée d'une molécule de pigment organique pour une molécule d'oxyde de nickel. Il est remarquable que la chaux n'intervient pas dans la formation de cette laque insoluble. Par filtration, on sépare de cette laque non calcaire, un liquide blanc comme de l'eau, ce qui n'arrive pas, on le sait, avec les alizarates d'aluminium, de fer ou de chrome. Nous avons essayé également de préparer la laque de l'oxyde $Ni^2 O^3$ mais sans succès ; lorsque l'on chauffe le précipité formé par cet oxyde avec l'alizarine, une partie de la matière colorante se détruit et il ne reste qu'une laque d'oxydule. Nous sommes arrivés au même résultat avec les laques formées sur fibres.

Pour étudier l'influence éventuelle de la chaux, nous avons fait des essais comparatifs avec de l'eau distillée et avec de l'eau de source fortement calcaire en partie neutralisée par l'acide acétique. Nous avons employé une alizarine V (pour violet) en pâte à 20 pour 100, à raison de 1/10e du poids de l'échantillon à teindre. Le bain a été chauffé doucement, maintenu pendant trois quarts d'heure à 55° et ensuite une demi-heure à l'ébullition.

Au sortir du bain, l'échantillon simplement tordu, paraît peu brillant et terne. Il gagne beaucoup à un vaporisage de trois quarts d'heure environ, sans pression. Nous avons essayé de vaporiser dans une chambre à 2 atmosphères ; mais les échantillons en sortaient ternes et gris. Après vaporisage, nous savonnons pendant un quart d'heure au bouillon dans le bain à 1/2 pour 100 de savon ; au sortir de ce bain, la teinture a acquis tout son feu et tout son éclat. Le rouge est un peu plus violacé qu'avec l'alumine dans les mêmes conditions.

Nous avons obtenu, avec un mordant étendu (5 grammes de sulfate de nickel par litre) et avec une alizarine G. D. de la Badische anilin et Sodafabrik, des roses tendres remarquablement beaux.

Un essai d'avivage sous pression dans un bain de savon à 1 pour 100 nous a donné de mauvais résultats.

On lira plus loin les essais que nous avons faits pour reconnaître la solidité de nos teintures. Elles ne déchargent pas au frottement et supportent, presque sans inconvénient, l'ébullition avec une solution au 1/50e de carbonate de soude (sel de soude sec).

Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec le chlorure de nickel-ammonium. Le mordançage obtenu en fixant sur la fibre de l'oxydule de nickel et oxydant ensuite par un passage de demi-minute dans une solution bouillante de chlorure de chaux (20 grammes par litre) n'est pas recommandable ; les tons obtenus en teinture sur la fibre ainsi préparée sont bruns violacés, mats et ternes.

Pour l'alizarine, il est avantageux de passer la fibre à l'huile avant le mordançage ; les nuances des tissus huilés sont plus fournies, plus vives, brillantes et solides avec un ton plus rougeâtre.

Ce qui est remarquable, c'est l'effet produit dans la teinture avec des eaux calcaires. Au sortir du bain, les échantillons semblent bien plus intensément colorés que ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'eau distillée. Cette plus grande intensité est due à un dépôt superficiel d'alizarate de chaux qui descend au savonnage, si bien qu'après le bain de savon, ces échantillons se montrent au contraire plus pâles que les autres.

Orangé d'alizarine. — Nous avons expérimenté avec l'orangé d'alizarine (nitroalizarine) en pâte à 15 pour 100 de la Badische anilin und Sodafabrik. Ici nous avons également trouvé la laque formée d'une molécule d'oxydule de nickel pour une molécule de nitroalizarine, sans chaux. Un essai de teinture, en présence d'une molécule d'acétate de calcium, a conduit au même résultat que pour l'alizarine. En résumé, la présence de chaux, dans le bain, nuit à la solidité de la teinture. Le meilleur mordançage a encore été obtenu avec le chlorure de nickel-ammonium, notamment avec les tissus préalablement huilés. Les nuances varient du brun rouge au rouge orangé tendre. Il convient, comme pour l'alizarine, de vaporiser sans pression.

Un mordançage en oxyde de nickel subit une réduction aux dépens de la matière colorante.

Les nuances obtenues avec la nitroalizarine sont un peu moins solides que celles de l'alizarine.

Bleu d'alizarine S. — Cette matière colorante donne avec les mordants de nickel les plus brillants résultats ; on obtient des bleus purs dans les tons les plus tendres. Nous avons teint d'abord pendant un quart d'heure à froid, pendant trois quarts d'heure à 40° et, pour finir, pendant une demi-heure au bouillon. Au sortir du bain de teinture, la marchandise offre des nuances bleues verdâtres ternes, mais au savonnage, elle passe au bleu pur, vif et brillant. Ces nuances sont très solides ; elles résistent à un bouillon de 2 heures dans une lessive à 2 pour 100 de sel de soude, et ne déchargent en aucune façon. La solidité est augmentée par un vaporisage. La meilleure teinture a été obtenue avec la fibre mordancée au chlorure de nickel-ammonium.

Céruléine. — Donne avec les mordants de nickel des tons verts tirant sur le jaune que l'on ne peut obtenir ni avec les mordants d'alumine ni avec ceux de fer. On teint comme pour le bleu d'alizarine. On produit les tons les plus brillants et les plus solides avec les tissus huilés et en savonnant après la teinture.

Gallocyanine. — Produit sur les fibres mordancées en nickel des violets bleutés remarquables par leur solidité. Un bouillon de 2 heures dans un bain à 2 pour 100 de sel de soude altère à peine la nuance. Avec un mordant contenant 100 grammes de sulfate de nickel par litre, nous avons obtenu des nuances très fournies. La fibre préalablement

huilée donne des tons plus foncés mais aussi plus rougeâtres, d'une solidité exceptionnelle. Il est également avantageux de vaporiser la marchandise après la teinture.

Galléine. — Nuances bleues-violacées remarquablement solides au savon. Il y a également avantage, au point de vue de l'intensité et de la solidité, à opérer avec des tissus préparés à l'huile. Les tons clairs offrent beaucoup d'intérêt.

Nerpruns ou graines de Perse. — La matière tinctoriale des nerpruns (rhamnus saxatilis, infectorius, etc.) monte sur les mordants de nickel et fournit des jaunes réséda assez semblables à ceux que l'on produit avec les mordants de chrome, néanmoins plus solides et plus beaux. Le savonnage les avive sensiblement.

Bois du Brésil, bois rouge. — Les nuances sont solides mais ne méritent pas une attention spéciale; nous ne les mentionnons que pour être complets.

Bistre de nickel. — Nous préparons, avec le mordant de nickel, un bistre analogue à celui qu'on obtient avec le manganèse. Le tissu, imprégné de sel de nickel, est passé dans un bain de sel de soude ou de soude caustique, soigneusement lavé, imprégné avec une solution à 1 pour 100 de chlorure de chaux passé sur un cylindre chaud et finalement rincé. La nuance produite est brune foncée, se confondant presque, pour la solidité, avec le bistre de manganèse.

Applications des mordants de nickel à l'impression. — L'usage des sels de nickel offre autant d'intérêt pour l'impression que pour la teinture. Nous avons énuméré les sels dont l'emploi est le plus avantageux : acétate de nickel, sulfacétate et nitracétate.

Nous nous sommes préoccupés tout d'abord de l'influence de ces sels sur les épaississants communément employés. Nous n'avons observé aucune incompatibilité. Seules les couleurs gommes deviennent plus consistantes en présence de l'acétate de nickel; mais pas de telle sorte qu'elles ne puissent s'appliquer. Comme on l'a vu plus haut, la solubilité des trois sels ci-dessus est très différente ; l'acétate se dissout dans 6 parties d'eau ; le sulfacétate, dans 15 parties; le nitracétate enfin est hygroscopique et très soluble dans l'eau. C'est ce dernier sel qui se prête le plus aisément à toutes les applications. Les nuances obtenues avec l'acétate, le sulfacétate ou le nitracétate sont d'ailleurs quasi semblables, et l'on peut indistinctement remplacer l'un de ces sels par l'autre, en quantités équivalentes.

Voici les résultats obtenus avec les diverses matières colorantes :

Alizarine V. — Produit bleuté de la Badische anilin and Sodafabrik. On l'a imprimé avec des quantités croissantes d'acétate de nickel ; les échantillons ont été soumis à un vaporisage de trois quarts d'heure sans pression, rincés, savonnés dans un bain bouillant à 0.5 pour 100 de savon et finalement lavés à fond. On a obtenu, suivant la concentration de la couleur, des nuances allant du violet rouge au violet tendre, fleur de pêcher.

On compose la couleur avec 1 molécule d'oxydule de nickel pour 1 molécule d'alizarine, soit 41 gr. 6 d'acétate de nickel par 200 grammes d'alizarine, 20 pour 100 contenue dans 1 kilogramme de couleur. Les blancs reviennent très bien.

Une seconde série d'essais a été faite avec la proportion la plus favorable d'alizarine et de sel de nickel et des quantités croissantes d'acétate de calcium.

La présence de ce dernier sel diminue l'intensité de la couleur et lui communique un ton bleuté. En imprimant sur tissu huilé, on obtient des couleurs encore plus fournies et plus solides. Le savonnage contribue beaucoup à aviver les nuances.

Orangé d'alizarine. — Se comporte comme l'alizarine en fournissant un rouge brun se dégradant dans les tons les plus clairs jusqu'à l'orangé rose sans mélange de gris. Les proportions de mordant et de couleur sont les mêmes que pour l'alizarine; il faut en poids 41 gr. 6 d'acétate de nickel pour 280 grammes de nitroalizarine (en pâte à 20 pour 100) dans un kilogramme de couleur d'impression.

L'acétate de calcium exerce également une action défavorable en empêchant la pénétration intime de la fibre qui perd beaucoup à l'avivage; d'ailleurs, la couleur préparée avec ce sel se décompose assez vite; passé la huitaine, elle n'est plus utilisable.

Les nuances de nitroalizarine sont, toutes proportions gardées, moins solides et moins résistantes au savon et au chlore que celles de l'alizarine. Les blancs reviennent parfaitement à l'avivage.

Sur tissus huilés, les nuances sont plus solides et plus vives.

Bleu d'alizarine S.— C'est de toutes les matières colorantes celle qui se montre le plus sensible à un excès de sel de nickel, qui verdit la nuance et la ternit. L'insuffisance de mordant donne des nuances grises. La proportion moyenne convenable est de 25 grammes d'acétate de nickel pour 50 grammes de matière colorante dans 1 kilogramme de couleur. En doublant la dose de sel de nickel, on obtient un bleu très verdâtre.

Les bleus au nickel sont remarquablement purs, même dans les dégradations les plus claires. Ils ressemblent beaucoup à ceux que l'on produit avec le bleu de méthylène dont ils se distinguent toutefois par leur extrême solidité.

L'impression sur tissu préparé à l'huile est spécialement recommandée dans ce cas, non seulement parce qu'on obtient des nuances plus nourries et plus solides, mais aussi parce que le bleu apparaît plus pur et moins mélangé de vert. Le savon et le chlore n'altèrent pas les nuances; le savonnage même contribue à leur vivacité.

Les couleurs préparées pour l'impression offrent l'inconvénient d'être peu stable; elles ne se conservent pas au delà de quelques heures.

Ceruléine. — Cette couleur produit avec les mordants de nickel des verts tendres teintés de jaune. Nous pouvons recommander les proportions suivantes : pour 1 kilogramme de couleur d'impression, 50 grammes de matière colorante et 40 grammes d'acétate de nickel. L'excès de mordant occasionne des verts grisâtres. Les blancs reviennent très facilement; ni le savonnage ni le chlore n'altèrent sensiblement les coloris que le savon, au contraire, avive.

L'impression sur tissus huilés est meilleure. Les couleurs d'impression se conservent intactes pendant plusieurs jours.

Gallocyanine. — Avec de bonnes proportions de couleur et de mordant, produit un beau bleu violet. La nuance devient grise lorsqu'il y a insuffisance de sel de nickel. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec 100 grammes d'acétate de nickel pour 50 grammes de gallocyanine en poudre dans 1 kilogramme de couleur. Dans les coupages clairs, la nuance apparaît sensiblement plus bleue. Les coloris résistent remarquablement au savon, mais sont assez sensibles au chlore. Il y a avantage à imprimer sur étoffes préparées à l'huile. Les couleurs d'impression se conservent bien.

Galléine. — Les nuances sont violettes tendres, bien résistantes au savon sur tissu huilé; elles résistent mal à l'action du chlore. Sur tissu non préparé, la couleur descend notablement déjà au savon. Les meilleures proportions sont de 100 grammes d'acétate de nickel pour 250 grammes de galléine en pâte à 10 pour 100. Les couleurs se conservent bien.

Galloflavine. — Les résultats que nous avons obtenus avec cette nouvelle matière colorante ne sont pas encourageants. Elle fournit des jaunes brunâtres, ternes et peu solides.

Pour obtenir des nuances moyennes, il faut employer au moins 250 grammes de pâte de galloflavine par kilogramme de couleur. Nous obtenons des nuances analogues, de meilleure qualité et moins chères, à l'aide de la graine de Perse.

Graines de Perse. — Donnent des nuances jaunes grisâtres, remarquablement résistantes au savon et au chlore. Nous employons pour 1 kilogramme de couleur d'impression : 50 grammes d'acétate de nickel et 220 grammes d'extrait de graines de Perse à 20 pour 100.

Sur tissu huilé, le ton est plus rougeâtre et plus foncé. Les blancs s'obtiennent aisément bien purs. La couleur d'impression se conserve pendant assez longtemps.

Cachou. — Ce pigment nous a donné des résultats intéressants. Il fournit des nuances rouges brunes, analogues à celles des laques chromiques, néanmoins plus pures et plus rougeâtres. Nous employons pour 125 grammes de cachou : 50 grammes de mordant de nickel composé pour 1/4 de chlorate et 3/4 d'acétate de nickel.

Les couleurs de bois, *campêche*, *brésil*, n'ont conduit à aucun résultat qui mérite d'être consigné.

Nous n'avons pas achevé la comparaison des couleurs mordancées en nickel avec celles des mordants connus : alumine, fer, chrome, etc., au point de vue de leur résistance à la lumière. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet en même temps que nous publierons les résultats que nous avons obtenus avec les mordants de nickel dans la teinture de la laine et de la soie.

De ce que nous venons de dire, nous concluons en résumé que l'emploi des mordants de nickel sera indiqué toutes les fois qu'il s'agira de produire des nuances solides dans des tons clairs. Comme meilleur mordant, nous préconisons : pour la teinture, le chlorure de nickel-ammonium ; pour l'impression, le nitracétate de nickel.

ACTION DE L'ACIDE HYDROFLUORIQUE SUR LA SILICE ET LES SILICATES

Par J.-B. Mackintosh.

(*Chemical News*, 27 août 1886.)

On a reconnu depuis quelque temps que plusieurs silicates, le zircon par exemple, ne sont pas attaqués par l'acide hydrofluorique, et le fait a été utilisé dans le but de purifier les zircons pour l'analyse (1) et séparer les divers minéraux constituants des roches (2).

MM. Fouqué et Lévy établissent : « L'acide fluorhydrique attaque d'abord les matières « amorphes, puis les feldspaths, puis le quartz cristallisé, et enfin les silicates ferrugi- « neux et le fer oxydulé.... Si, par exemple, on traite une ponce, mélange de matière « amorphe et de minéraux cristallins, on attaque successivement la matière amorphe, « les feldspaths, puis l'olivine, le fer oxydulé, l'amphibole, le pyroxène. » — Mon attention a été d'abord attirée sur ce sujet lorsque j'observai que le grenat n'était pas attaqué au plus faible degré par l'acide concentré, et depuis, lorsque j'eus essayé un grand nombre de silicates, dont près de la moitié sont de même inattaqués. Mes résultats, cependant, diffèrent un peu de ceux de Fouqué et Lévy, tels que je viens de les rappeler.

En parlant d'une manière générale, ceux de ces minéraux qui ont une molécule plus condensée sont moins aisément attaqués que ceux dont la molécule est moins condensée, fait qui est grandement en faveur du « système naturel de minéralogie » proposé par le docteur T. Sterry Hunt. Lorsque le docteur Hunt, à qui je suis redevable d'inspirations et de renseignements, vint à savoir que je faisais des expériences dans cette direction, il m'annonça d'une manière précise l'action sur quelques espèces et me conseilla de faire mes expériences quantitatives.

Les résultats de ces expériences quantitatives sont d'un très grand intérêt. Je ne donnerai, cependant, ici, que la différence entre les deux formes de silice, le quartz et l'opale.

Lorsque 1 gramme de chacune de ces substances, réduit à une grandeur moyenne

---

(1) Linnemann, *Chemical News*, 6 novembre 1885.
(2) *Minéralogie micrographique*, par Fouqué et Michel Lévy, Paris, 1879, p. 116.

uniforme de 2/100 millimètre cube, a été traité par un excès d'acide fluorhydrique étendu (à 9 pour 100) à froid pendant une heure, le quartz n'a pas perdu plus de 1.56 pour 100, tandis que l'opale avait perdu 77.28 pour 100. — Avec les cristaux de quartz et des morceaux d'opale de grandeur correspondante, la différence est encore plus fortement marquée. Même lorsqu'on les traite pendant une heure par l'acide concentré (54 pour 100), les cristaux de quartz subissent une diminution de poids d'environ 0.04 pour 100 et 0.24, tandis que dans l'acide étendu et pendant le même laps de temps l'opale a perdu 28.5 pour 100.

Les différences des proportions dissoutes de divers cristaux de quartz paraissent avoir plus qu'une signification simplement chimique et être liées avec ces dissimilitudes moléculaires d'où proviennent les différences entre les quartz droits et gauches, l'existence des faces plagièdres et de ces faces rhomboédriques différentes, par leur angle, de la forme primitive. — *School of Mines Quaterly*, VII, 384.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 20 juin. — Sur la théorie analytique de la chaleur. Note de M. Poincaré.

— Sur l'emploi des manomètres à écrasement pour la mesure des pressions développées par les substances explosives. Note de MM. Sarrau et Vieille.

— Nouveaux documents sur les relations qui existent entre le travail chimique et le travail mécanique du tissu musculaire. — De l'activité nutritive et respiratoire des muscles qui fonctionnent physiologiquement sans produire de travail mécanique, par MM. A. Chauveau et Kaupmann.

— Sur les collisions en mer et les propositions de M. le commandant Riondel. Note de M. Jurien de la Gravière.

« Nous résumerons de la manière suivante les diverses propositions de M. le commandant Riondel :

« 1° Imposer aux paquebots à vapeur une route d'*aller* et une de *retour*, afin de diviser le courant unique en deux courants parallèles;

« 2° Déterminer une vitesse maxima dans les canaux étroits en temps de brume;

« 3° Augmenter la portée de l'éclairage et le mettre en harmonie avec les vitesses d'aujourd'hui;

« 4° Etablir des tribunaux maritimes internationaux pour juger les litiges entre navires de nationalités différentes.

« Ce dernier point a été approuvé par le gouvernement des États-Unis.

« Les divers gouvernements étrangers ont été saisis de la question; la Grèce et le Portugal ont déclaré qu'ils étaient prêts à faire partie de la conférence internationale, dès qu'elle se réunirait.

« Les congrès d'Hambourg, d'Anvers et de Nantes, les chambres de commerce de Lisbonne et de Glascow, sont également favorables à ce programme de réformes.

« Cette récapitulation rapide montrera à l'Académie qu'il s'agit d'une question du plus haut intérêt. »

L'étude des mesures à prendre pour prévenir les collisions en mer est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Fizeau, Paris, Jurien de la Gravière, Janssen, Cornu, Bouquet de la Grye, Mascart et de Jonquières.

— Observations sur la météorite de Grazac; type charbonneux nouveau qu'elle représente, par MM. Daubrée et Stanislas Meunier.

« C'est par une circonstance fortuite que M. Caraven-Cachin, en poursuivant ses études archéologiques, a eu connaissance d'une chute remontant à près de deux années

qui, sans lui, serait restée perdue pour la science. Dans trois tournées successives, il n'a pu qu'à grand peine en recueillir quelques parcelles chez les paysans : en raison de sa friabilité, la substance tombée avait déjà presque complètement disparu.

« Cette météorite se rapproche des météorites charbonneuses d'Orgueil et du Cap; mais elle s'en distingue à la fois par son aspect et par ses caractères chimiques. »

Après une description assez étendue et l'analyse de fragments recueillis, les auteurs terminent ainsi :

« Tout incomplets qu'ils sont forcément, les caractères qui précèdent suffisent pour faire de la météorite de Grazac un type lithologique complètement nouveau. Ce type est d'autant plus remarquable qu'il appartient à la catégorie des météorites charbonneuses, si rares et si intéressantes, qui, par leur ressemblance avec nos combustibles minéraux, ont invité à rechercher des manifestations biologiques en dehors du globe. »

— L'Académie procède à la nomination d'un membre pour remplir, dans la section de médecine et chirurgie, la place laissée vacante par le décès de M. Gosselin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant de 54 :

M. Verneuil obtient	47	suffrages.
M. Trélat	3	—
M. Cornil	2	
M. Guyon	1	—

Il y a un bulletin blanc.

M. Verneuil est déclaré élu, etc.

— Sur l'importance du dépôt de rosée en agriculture. Note de M. Prillieux, présentée par M. Janssen.

« Le dépôt de rosée à la surface du sol et des plantes a pour les agriculteurs une importance considérable, et ils auraient grand intérêt à ce que cette donnée fût consignée par les observatoires météorologiques.

« Dans les pays méridionaux où les pluies d'été sont rares, les plantes ne peuvent continuer à vivre jusqu'à l'époque où s'achève normalement leur végétation que grâce aux rosées qui rendent au sol un peu d'humidité. C'est un fait bien connu de tous les bons cultivateurs du Midi qu'en rompant par des façons culturales la croûte qui se forme à la surface du sol et réduisant la terre en poussière, on agit aussi sûrement pour rafraîchir les plantes qui souffrent de l'extrême sécheresse qu'en donnant un arrosage. Le sol fort divisé absorbe toute la rosée, qui se dépose souvent en abondance, mais dont le soleil évaporerait une grande partie si la terre était couverte d'une croûte dure et lisse.

« Le dépôt de rosée a une bien plus grande importance encore au point de vue de la propagation des maladies produites par des parasites végétaux, comme le mildew des vignes, la maladie de la pomme de terre, les rouilles, etc. Il est certain que toutes ces maladies ne sont causées que par des corps reproducteurs de champignons parasites, fines poussières que transporte le vent et qui se déposent sur les feuilles, mais n'y peuvent faire pénétrer l'infection qu'en germant à leur surface. Or, la germination des corpuscules reproducteurs des parasites ne peut se faire que quand il y a de l'eau déposée à la surface de plantes nourricières aux dépens desquelles ils peuvent se nourrir.

« Les invasions du mildew dans les vignes ont mis tout particulièrement ce fait en évidence. »

Conclusion à tirer de la note de M. Prillieux, qui en publie souvent d'aussi décourageantes :

La rosée est nécessaire pour aider les plantes à vivre, mais..... elle est nuisible, parce qu'elle favorise la propagation des maladies produites par les parasites végétaux. Alors, où se trouve « le grand intérêt à ce que cette donnée soit consignée par les observatoires météorologiques » ?

— M. Édouard Brongniart fait hommage à l'Académie d'une médaille exécutée par M. Réty, en souvenir de son père, Adolphe Brongniart. Cette médaille sera déposée dans les archives de l'Académie.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que l'inauguration de la statue de Philippe Lebon aura lieu dimanche 26 juin, à Chaumont, et il montre la photographie de cette statue. L'artiste, M. Péchiné, a su habilement représenter l'inventeur du gaz au moment où, tenant la cornue où il a fait brûler de la sciure de bois, il vient d'allumer le gaz qui en sort. Philippe Lebon était ingénieur des ponts et chaussées; il était né en 1767, à Brachay, dans la Haute-Marne, et c'est là qu'il a fait ses premières expériences sur le gaz; mais il les a continuées à l'École des ponts et chaussées, où il était professeur de mécanique; Fourcroy et de Prony l'encourageaient et l'aidaient de leurs conseils. L'utilité pratique de son invention a été rendue publique en 1800, par l'éclairage de l'hôtel Seignelay, rue Saint-Dominique-Saint-Germain, près de la rue de Bourgogne. Tout Paris alla voir les thermolampes; c'est ainsi que Philippe Lebon appelait ses appareils à gaz, afin de montrer qu'ils servent à la fois pour chauffer et pour éclairer. Peu de temps après, l'inventeur du gaz était trouvé mort dans les Champs-Élysées, percé de plusieurs coups de couteau. L'Académie, qui s'intéresse à toutes les gloires scientifiques de la France, est heureuse de voir rendre hommage à la mémoire de Philippe Lebon.

— Sur les équations différentielles algébriques et homogènes par rapport à la fonction inconnue et à ses dérivées. Note de M. Appell, présentée par M. Hermite.

— Sur une partition de nombres. Note de M. Camille de Polignac, présentée par M. Halphen (*suite*).

— Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux. Note de M. Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

« Depuis la découverte par Dulong et Petit de la loi des chaleurs spécifiques des corps solides, de nombreuses tentatives ont été faites pour généraliser cette loi et l'étendre aux gaz. Mais les recherches expérimentales de Regnault sur ce sujet ont montré que, à la température ordinaire, il n'y avait égalité ni entre les chaleurs moléculaires, ni entre les chaleurs atomiques des gaz. Les expériences que nous avons faites, M. Mallard et moi, sur la combustion des mélanges gazeux, conduisent à la même conclusion pour les températures élevées.

« En jetant les yeux sur les courbes que nous avons dressées pour l'acide carbonique et la vapeur d'eau, on remarque une convergence très nette vers un point situé au-dessous de zéro. Cela m'a conduit à supposer que les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux pourraient bien tendre vers une même limite lorsque la température se rapproche du zéro absolu. J'ai essayé d'appliquer cette hypothèse à la représentation des variations de chaleurs spécifiques déterminées par Wiedemann. Le résultat obtenu montre que les résultats des expériences peuvent, dans les limites d'erreur qu'ils comportent, être convenablement représentés par une formule telle que :

$$C = 6.8 + \alpha(273 + t).$$

C'est la chaleur spécifique vraie à pression constante, et α un coefficient dépendant de la nature du gaz, qui prend une valeur d'autant plus grande que la molécule est plus complexe.

— Sur la conductibilité calorifique du bismuth dans un champ magnétique et la déviation des lignes isothermes. Note de M. Leduc, présentée par M. Lippmann.

— Sur un tourniquet électrique. Note de M. E. Bichat, présentée par M. Mascart.

— Application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. Exemple de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Lippmann.

— Sur un nouveau régulateur de lumière électrique. Note de M. Létang, présentée par M. Lippmann.

— Recherches sur quelques sulfites. Note de M. P.-J. Hartog, présentée par M. Berthelot.

— Sur les manganites de potasse. Note de M. G. Rousseau, présentée par M. Troost.

« En résumé, la décomposition du manganate de potasse par la chaleur parcourt une série d'états successifs qui se reproduisent dans un ordre invariable, en l'absence ou en la présence de la vapeur d'eau. L'effet thermique dû à la combinaison de l'eau avec la potasse anhydre abaisse la température correspondant à chacun de ces états, et l'élimination continue de l'oxygène, en s'opposant à la régénération partielle du manganate, accélère la marche du phénomène. »

— Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté. Note de M. H. Lescœur, présentée par M. Troost.

« L'emploi de l'acide oxalique comme point de départ de l'alcalimétrie a été proposé par Mohr en 1852. Cet auteur et beaucoup de chimistes pensent que ce produit abandonné à l'air libre renferme toujours exactement 2 molécules d'eau. J'ai constaté qu'il n'en est pas toujours ainsi, et, avant moi, MM. Erdmann, Vinkler, Hampe et d'autres ont remarqué que l'acide cristallisé renferme souvent plus d'eau que ne le veut la théorie.

« L'usage de l'acide oxalique anhydre, proposé comme plus exact, n'est point pratique. Je préfère placer la provision d'acide oxalique cristallisé sous une cloche sur de l'acide sulfurique à 53° Baumé. A la température ordinaire, cette substance ne s'effleurit pas, mais perd seulement l'eau surnuméraire. Elle présente alors une composition absolument constante. »

— Sur les résidus que l'on extrait des aciers et des zincs par l'action des acides. Note de MM. Osmond et Werth, présentée par M. Troost.

— Sur diverses réactions des vanadates et leur emploi dans l'analyse chimique. Note de M. Ad. Carnot, présentée par M. Debray.

— Sur la transformation en acide aspartique des acides maléique et fumarique par fixation directe d'ammoniaque. Note de M. Engel, présentée par M. Friedel.

« On sait que M. Dessaignes, en chauffant à sec le malate, le maléate ou le fumarate acide d'ammoniate vers 200°, a obtenu un corps insoluble dans l'eau, la fumarimide. Ce corps, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, donne l'acide aspartique inactif étudié avec tant de soin par M. Pasteur.

« Dans une précédente communication (*Comptes rendus*, 6 juin 1887), j'ai indiqué que certains corps non saturés sont susceptibles de fixer directement les éléments de l'ammoniaque pour donner des composés à fonction amine. Les acides maléique et fumarique se transforment directement par ce procédé en acide aspartique, sans qu'il soit nécessaire de passer par la fumarimide.

« Pour réaliser cette combinaison, il suffit de chauffer à 140°-150° l'acide maléique ou l'acide fumarique avec un excès d'une solution alcoolique ou aqueuse d'ammoniaque. Après une vingtaine d'heures de chauffe, on évapore au bain-marie le contenu des tubes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On reprend le résidu par une petite quantité d'eau et l'on ajoute à la solution un peu d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, il se forme sur les parois du vase une couche de cristaux blancs qu'on sépare; on ajoute aux eaux mères une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique qui donne lieu à un nouveau dépôt de cristaux, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne détermine plus de précipitation. On dissout la masse cristalline ainsi obtenue dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et l'on fait recristalliser par refroidissement. Ce composé, qu'il ait été préparé avec l'acide fumarique ou avec l'acide maléique, présente les mêmes caractères.

« Il ne perd pas d'eau à 100°. Il ne dégage pas d'ammoniaque lorsqu'on le chauffe à 100° avec de la potasse.

« Calciné en présence de chaux sodée, il dégage de l'ammoniaque.

« Les nombres fournis par l'analyse conduisent à la formule $C^4H^7AzO^4$ de l'acide aspartique, etc., etc.

« En résumé, les acides maléique et fumarique fixent directement les éléments de l'ammoniaque et se transforment ainsi en acide aspartique inactif. Si la réaction n'est pas totale, cela tient à ce que l'acide aspartique est partiellement décomposé par l'eau à la température de 140°-150°. »

— Sur de nouveaux dérivés chlorés de l'anisol. Note de M. Louis Hugounenq, présentée par M. Friedel.

« Quand on dirige à froid un courant de chlore dans de l'anisol $C^6H^5OCH^3$, additionné d'alcool absolu, molécule à molécule, le mélange se prend bientôt en une masse solide qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool en longues aiguilles blanches, qui ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

« Pour 0 gr. 5094 de matière : 0 gr. 7347 d'acide carbonique et 0 gr. 1141 d'eau ; pour 0 gr. 4059 de matière : 0 gr. 8202 de chlorure d'argent, ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^5Cl^3O$.
C	39,33	39,71
H	2,48	2,36
Cl	49,98	50,35

« Ce corps est donc un anisol trichloré : il fond à 59-60° et se sublime très facilement, même à la température ordinaire ; il se dissout dans l'alcool chaud qui l'abandonne facilement en longues aiguilles. L'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique cristallisable, le sulfure de carbone le dissolvent très bien à froid. Cet anisol trichloré bout sans altération à 240° sous la pression de 738mm,2 (corrigée), le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur.

« La potasse alcoolique n'attaque pas ce composé à l'ébullition ; le chlore est fixé sur le noyau aromatique, comme le mode de préparation permettait de le prévoir. »

— Observations sur le *Siphonostoma diplochœtos* otto. Note de M. Kunstler, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur la diffusion des gaz à travers les surfaces cutinisées. Note de M. L. Mangin, présentée par M. Duchartre.

— Sur l'action physiologique des lavements gazeux. Note de M. L. Bergeron.

« Lorsqu'on injecte dans le rectum de l'homme sain ou malade du gaz acide carbonique très pur, on peut retrouver dans les produits de l'expiration le gaz injecté, pourvu que l'opération soit faite convenablement.

« L'absorption du gaz injecté se fait vraisemblablement dès la partie inférieure du gros intestin, parce qu'on ne constate pas de distension de l'abdomen, même en poussant assez rapidement un certain volume de gaz. Nous avons très souvent fait pénétrer ainsi, sans provoquer le moindre météorisme, 2 à 3 litres de gaz et même plus en dix ou quinze minutes.

« L'élimination de l'acide carbonique se fait par le poumon, au fur et à mesure de son introduction dans le rectum, et on le retrouve en presque totalité dans les produits de l'expiration ; la ventilation pulmonaire est activée et il se produit ce que nous pouvons appeler une *véritable ventilation par le gaz acide carbonique.*

« On peut comparer cette ventilation pulmonaire à une sorte de diurèse respiratoire. L'acide carbonique paraît jouer dans la respiration un rôle analogue à celui de l'eau dans l'urine ; le gaz CO^2, en traversant nos tissus, s'imprègne des produits d'excrétion dont il doit débarrasser l'économie, et le lavement gazeux nettoie le sang veineux qu'il traverse, le poumon, les bronches et les voies respiratoires ; il produit un véritable lavage du sang et des organes de la respiration.

« Mais, pour produire ces effets et surtout pour obtenir des résultats thérapeutiques,

il est nécessaire, indispensable, que le gaz injecté traverse réellement le poumon et sorte par la glotte.

« Or, il suffit que le gaz CO^2 ait été fabriqué avec des substances impures ou qu'il ait été renfermé un certain temps dans des ballons en caoutchouc, comme c'est le cas des appareils les plus usités actuellement, pour voir le gaz s'accumuler dans l'intestin, produire du météorisme et des coliques. Dans ces conditions, *le gaz ne passe plus par le poumon* (voir *Bulletin de la Société de biologie expérimentale*, t. II, p. 306).

« Il n'est pas étonnant alors qu'il ne produise plus les effets thérapeutiques désirés. Comme rien n'est plus difficile que de laver l'acide carbonique impur, nous recommandons l'emploi de matières irréprochables pour la production du gaz CO^2 et l'usage d'appareils en verre, comme celui que nous avons adopté, où le gaz est conduit directement dans l'intestin. Nous avons pu nous convaincre que la plupart des insuccès thérapeutiques signalés coïncident avec des coliques dues à l'usage d'appareils défectueux ou de gaz impurs. »

— Sur un essaim météorique tombé, le 10 avril 1887, aux environs de Grazac et de Montpelegry (Tarn). Note de M. Alfred Caraven-Cachin, présentée par M. Daubrée.

« Cette chute fut accompagnée d'un bruit comparable à celui d'un violent coup de tonnerre. Ces météorites incendièrent et consumèrent entièrement une meule de 1500 gerbes de blé à la métairie de Laborie.

« Les pierres recueillies, au nombre de vingt, étaient répandues entre le village de Grazac et le hameau de Montpelegry, c'est-à-dire sur une distance de 2 kilomètres. Elles affectaient des formes plus ou moins irrégulières ; la plus grosse pesait environ 600 grammes.

« La poussière d'un échantillon recueilli à Laborie, que j'ai pu examiner, attire fortement l'aiguille aimantée. Sa couleur est noire. Tendre et friable, elle laisse une trace noire sur le papier. Au microscope, elle montre de très petites paillettes métalliques fort magnétiques. »

Séance du 27 juin. — Note de M. le général Perrier accompagnant la présentation d'un volume relatif à la jonction géodésique et astronomique de l'Algérie avec l'Espagne.

— M. le général Perrier offre à l'Académie, en son nom et au nom de M. le général Ibanez, un volume publié à frais communs par les deux gouvernements de France et d'Espagne, et relatif à la jonction géodésique et astronomique de l'Algérie avec l'Espagne par-dessus la Méditerranée.

« Dans ce volume, dit M. Perrier, nous avons exposé en détail les méthodes d'observation ainsi que les résultats obtenus dans cette opération grandiose, qui assure à la science de la terre la mesure d'un arc de méridien de plus de 27° d'amplitude, compris entre les îles Shetland et Laghouat. »

— M. Boussinesq offre à l'Académie, en son nom et aussi de la part de l'éditeur M. Gauthier-Villars, le tome 1er (contenant le *Calcul différentiel*) d'un *Cours d'analyse infinitésimale, à l'usage des personnes qui étudient cette science en vue de ses applications mécaniques et physiques*. Et il ajoute :

« Je m'y adresse surtout aux physiciens, naturalistes, élèves ingénieurs, philosophes, etc., peu habitués au maniement des formules algébriques, mais qui éprouvent le besoin, pour leurs études propres, de connaître, dans son esprit et dans ses principaux résultats, le calcul des infiniment petits ou des fonctions continues.

« J'espère, en les conduisant pas à pas par les voies que je juge les plus intuitives, les mieux appropriées à notre sentiment naturel de la graduelle variation des choses, les y familiariser avec les idées et les méthodes qui ont valu à ce puissant instrument intellectuel, toujours en voie d'accroissement depuis le XVIIe siècle, sa merveilleuse coopération au progrès des sciences de la nature et une place presque aussi grande dans l'enseignement des écoles techniques que dans celui de nos Facultés. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de feu M. *Brandt*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 37,

M. Vogt obtient. . . . . 29 suffrages
M. Agassiz — . . . . 8 —

M. Vogt, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

— Signaux sonores sous-marins. Mémoire de M. Brillouin, présenté par M. Mascart.

— Observations de la comète Barnard (12 mai 1887), faites à l'observatoire de Bordeaux; par MM. G. Rayet, Flamme et F. Courty.

— Sur les surfaces principales des complexes de droite et les lignes asymptotiques de leur surface de singularités. Note de M. G. Kœnigs, présentée par M. Darboux.

— Sur les arcs des courbes planes. Note de M. G. Humbert, présentée par M. Halphen.

— Détermination du rayon de courbure d'une trajectoire particulière d'un point faisant partie d'un solide invariable assujetti à quatre conditions; par M. J. Réveille.

— Sur les équations différentielles linéaires du troisième ordre. Note de M. Paul Painlevé, présentée par M. Darboux.

— Mémoire d'analyse mathématique; par M. Desboves.

— Distribution de l'électricité sur une surface fermée convexe. Note de M. G. Robin, présentée par M. Darboux.

— Sur la mesure des conductibilités intérieures. Note de M. Morisot, présentée par M. Debray.

— Détermination de la quantité de bisulfate de potasse dans une liqueur étendue. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Lippmann.

— Sur la décomposition des hyposulfites par les acides. Note de M. G. Foussereau, présentée par M. Lippmann.

— Sur les vanadates ammoniacaux. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray (*suite*).

— Solubilité de l'acide urique dans l'eau. Note de MM. Ch. Blarez et G. Denigès, présentée par M. Berthelot.

— Sur le chlorhydrate de chlorure ferrique. Note de M. Paul Sabatier, présentée par M. Berthelot.

— Étude sur les réactions des vanadates au point de vue de l'analyse chimique. Note de M. Ad. Carnot.

— Sur l'identité du dambose et de l'inosite. Note de M. Maquenne, présentée par M. Friedel.

— Sur un hydrate de carbone contenu dans le gland du chêne. Note de MM. Camille Vincent et Delachanal, présentée par M. Friedel.

— Sur la mononitroacénaphtène. Note de M. E. Jandrier, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'existence d'un double horizon de schistes carburés dans le silurien des Pyrénées centrales. Note de M. J. Caralp, présentée par M. Hébert.

— Le terrain carbonifère dans les Vosges septentrionales. Note de M. Ch. Vélain, présentée par M. Hébert.

— Influence du travail musculaire sur les échanges respiratoires. Note de MM. Hanriot et Ch. Richet, présentée par M. A. Richet.

— Action du chlorure d'éthylène sur la cornée. Note de MM. R. Dubois et L. Roux, présentée par M. A. Chauveau.

— Recherches faites à Amiens sur les restes d'un supplicié. Note de MM. Paul Regnard et Paul Loye, présentée par M. Charcot.

« *Conclusions.* — 1° Aucun signe de vie consciente n'a pu être décelé deux secondes après la décollation.

« 2° Les mouvements réflexes ont pu être provoqués, par l'irritation de la cornée, jusqu'à la sixième seconde après l'exécution. Ces mouvements n'avaient pas été observés, croyons-nous, avant nos recherches.

« Les battements du cœur ont duré pendant vingt-cinq minutes dans les ventricules et pendant une heure dans les oreillettes.

« 3° A part les mouvements réflexes de l'œil, à part la contracture des mâchoires, à part les jets des carotides, on aurait pu croire que l'on venait de décapiter un cadavre, tant les restes du supplicié sont demeurés inertes après la décollation.

« 4° Cette mort calme et sans agonie est bien différente de celle que l'un de nous a récemment décrite d'après ses expériences sur les animaux. Ce n'est plus ici une mort par asphyxie, c'est plutôt une mort par inhibition, analogue à celle qu'a si bien étudiée M. Brown-Séquard chez les animaux qui succombent à la suite de certaines irritations du système nerveux.

« 5° L'entrée de l'air sous l'arachnoïde est un phénomène purement physique, en rapport avec l'écoulement d'une certaine quantité de sang en dehors de la boîte crânienne. »

— Sur la karyokinèse des cellules épithéliales et de l'endothélium vasculaire du rein observée dans l'empoisonnement par la cantharide. Note de MM. Cornil et Toupet, présentée par M. Charcot.

— Essai expérimental sur le pouvoir toxique des urines pathologiques non fébriles. Note de M. V. Feltz, présentée par M. Brown-Séquard.

— De l'emploi des sangs frais dans la clarification des vins, au point de vue de la transmission possible de la tuberculose à l'homme. Note de M. Galtier, présentée par M. A. Chauveau.

« Il arrive assez souvent dans certaines villes que le sang, qui a été recueilli au moment de la saignée dans des récipients appropriés, est en partie destiné à être utilisé pour la clarification des vins, or si ce sang provient d'animaux tuberculeux, il est quelquefois virulent.

« Les liqueurs alcooliques, les vins qui marquent de 6 à 12° d'alcool stérilisent-ils les germes contenus dans ce sang?

« A la suite d'un assez grand nombre de recherches, j'ai acquis la conviction que le virus tuberculeux résiste un certain temps à l'action de l'alcool, ainsi que M. H. Martin l'avait constaté. J'ai reconnu qu'il peut conserver son activité dans des mélanges d'alcool et d'eau ainsi que dans des vins à divers degrés d'alcool. »

Après une série d'expériences décrites par l'auteur, voici la conclusion qu'il donne :

« S'il résulte de ce qui précède que le danger que peuvent offrir pour les consommateurs les vins clarifiés avec le sang frais d'animaux tuberculeux est de courte durée, il n'en ressort pas moins l'indication de s'en préoccuper pour tâcher de le conjurer. Il y a lieu, par conséquent, d'engager les inspecteurs des abattoirs des villes où l'on emploie le sang frais pour le traitement des vins à saisir ou à faire dénaturer celui des bêtes reconnues tuberculeuses. »

Séance du 4 juillet. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse une ampliation du décret par lequel la nomination de M. Verneuil pour remplir, dans la section de médecine et chirurgie, la place vacante par suite du décès de M. Gosselin, est approuvée.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Verneuil prend place parmi ses confrères.

— Inauguration de la statue de Nicolas Leblanc· Note de M. Eug. Peligot.

« L'Académie des sciences s'est intéressée, à diverses époques, à la pensée de rendre un hommage public à la mémoire de Nicolas Leblanc. En 1883, un comité de patronage se constituait, sous la présidence de M. Dumas, en se donnant la mission d'accomplir, avec l'aide d'une souscription internationale, l'œuvre de réparation auquel a droit l'inventeur de la soude artificielle. Ce comité, composé en grande partie de membres de l'Institut, a terminé la tâche qu'il s'était imposée : la statue en bronze de Nicolas Leblanc a été inaugurée, mardi dernier 28 juin, dans la cour d'honneur du Conservatoire des Arts et Métiers.

« Je dépose sur le bureau de l'Académie la médaille commémorative frappée à cette occasion ; je dépose également le discours que j'ai adressé à M. le Ministre du commerce et de l'industrie, Président de la cérémonie d'inauguration. »

— Note de M. Pasteur accompagnant la présentation du rapport de la commission anglaise de la rage.

« J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie le rapport présenté à la Chambre des Communes par la commission anglaise chargée d'étudier la méthode de prophylaxie de la rage. — Cette commission était composée de :

Sir James Paget, président,
Lander Brunton,
Fleming,
Sir Joseph Lister,
Quain,
Sir Roscoe,
Burdon Sanderson,
Victor Horsley, secrétaire.

« Nommée le 12 avril 1886, cette Commission a mis plus d'une année à contrôler tous les faits qui servent de base à la méthode.

« Le développement du virus rabique dans la moelle des animaux morts de rage, la transmission de ce virus par inoculation intra-cranienne ou hypodermique, l'exaltation de ce virus par passages successifs de lapin à lapin, puis la possibilité soit de protéger d'avance, à l'aide d'inoculations vaccinales, des animaux sains contre des morsures ultérieures d'animaux enragés, soit d'empêcher dans ceux qui avaient été mordus l'explosion de la rage, et enfin l'application de cette méthode à l'homme et la valeur de son efficacité, tel a été ce long programme d'expériences et d'enquêtes.

« La conclusion du rapport est une expression de confiance entière et unanime.

« Ainsi tombent d'elles-mêmes les contradictions qui se sont produites.

« Je laisse de côté les attaques passionnées qui n'ont eu pour excuse ni la moindre tentative d'expérimentation, ni la plus légère observation des faits dans mon laboratoire, ni même un échange de paroles et d'idées avec le directeur de la clinique de la rage, le professeur Grancher, et les docteurs qui l'assistent.

« Mais, si profonde que soit ma satisfaction de Français, je ne puis me défendre d'un sentiment de grande tristesse en songeant que ce haut témoignage donné par une commission de savants illustres n'a pas été connu de celui qui, au début de l'application de la méthode, m'a soutenu de ses conseils et de son autorité ; qui, plus tard, quand j'étais absent et malade, sut si bien défendre la vérité et la justice, de notre cher confrère Vulpian. »

— Note sur les premiers travaux de l'observatoire de Nice; publication de ses annales (1), par M. Faye.

---

(1) Le deuxième volume, édité avec tous les soins imaginables par M. Gauthier-Vilars, vient de paraître sous le titre : *Fondation Bischoffsheim. Annales de l'Observatoire de Nice, publiées, sous les auspices du Bureau des Longitudes, par M. Perrotin, directeur.* Le premier volume contiendra la description de l'observatoire et de ses instruments.

Après avoir rendu compte des nombreux travaux exécutés à cet observatoire par son directeur M. Perrotin, et avoir insisté particulièrement sur les belles recherches de spectroscopie dues à M. Thollon, dont on a eu à déplorer la perte dernièrement, et à qui M. Bischoffsheim avait eu l'heureuse et charitable pensée de créer une position dans son observatoire, M. Faye termine ainsi :

« Les travaux dont je viens de rendre un compte trop rapide datent tous de l'époque où l'observatoire de Nice était en voie de construction. Aujourd'hui, il est achevé. Le grand cercle méridien des frères Brunner est maintenant en place, et la grande lunette de $0^m,76$ d'ouverture, due aux frères Henry, montée parallactiquement sur le pied construit par Gautier, vient d'être installée sous la merveilleuse coupole tournante d'Eiffel, dont le diamètre surpasse celui de la coupole du Panthéon. Voici donc que s'ouvre l'ère de l'activité complète pour l'observatoire de Nice, désormais doté des plus beaux, des plus puissants instruments du monde, sous un ciel qui en doublera l'efficacité. Quant au personnel, le passé répond de l'avenir; ce qui a été fait jusqu'ici, avec des moyens incomplets, laisse prévoir ce que les astronomes de Nice feront avec les immenses ressources qui leur sont confiées. M. Bischoffsheim a su faire appel à des observateurs distingués; il a obtenu le concours dévoué du Bureau des longitudes; il s'est entouré des premiers artistes, des premiers constructeurs de notre pays; il a voulu enfin que son palais astronomique et physique s'ouvrît largement aux hommes de science à qui l'État ne peut pas toujours fournir des moyens d'action. Son œuvre sera l'honneur et l'ornement de cette cité, reine de la Méditerranée, où, dès l'arrivée des voyageurs au débarcadère même, l'œil est saisi par l'aspect des beaux édifices astronomiques dont notre célèbre confrère M. Garnier a couronné la montagne voisine. Mais c'est surtout à la gloire de la science française que M. Bischoffsheim a voulu ériger un monument digne d'elle et de vous.

« Bien qu'à l'étranger on soit plus habitué que nous autres Français aux créations de l'initiative individuelle, l'impression produite y a été profonde, je dirai même touchante, en ce qu'elle s'est dégagée de tout esprit de rivalité. Ainsi, et l'Académie l'apprendra avec satisfaction, l'Association géodésique internationale, qui compte dans son sein des représentants de la science de tous les pays et des états-majors de toutes les armées européennes, a décidé à l'unanimité, dans sa réunion plénière de Berlin en novembre dernier, que la prochaine session de sa commission permanente aura lieu cette année, en octobre, à l'observatoire de Nice, dans la pensée de rendre un solennel hommage à cette noble création. »

— Méthode générale pour la détermination de la constante de l'aberration. Procédé particulier pour rendre la recherche indépendante du tour de vis et conclusions, par M. Lœwy.

— Sur la théorie de l'écoulement par un déversoir en mince paroi, quand il n'y a pas de contraction latérale et que la nappe déversante est libre en dessous; par M. J.-B. Boussinesq.

— Sur les mouvements d'oscillation simultanés de deux pendules suspendus bout à bout. Note de M. de Jonquières.

— Note sur l'altération qu'éprouve le charbon de cornue lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décomposition des acides; par MM. H. Debray et Péchard.

« Lorsqu'on se sert d'électrodes en charbon de cornue pour décomposer par un courant les solutions acides, on remarque que l'électrode positive se désagrège avec plus ou moins de rapidité, en donnant une poudre noire très divisée. Ce fait est bien connu des physiciens et des chimistes, mais on n'en a pas donné jusqu'ici l'explication. MM. Bartoli et Papasogli et d'autres savants, qui ont rappelé dans ces dernières années l'attention sur ce fait, se sont surtout préoccupés des modifications éprouvées par les liquides conducteurs qui baignent les électrodes. Nous avons pensé que la désagrégation du charbon n'était pas due à un phénomène mécanique, mais qu'elle résultait d'une altération plus ou moins profonde de la matière, et que le produit pulvérulent donné par le

charbon devait se rapprocher, par sa composition, des résidus d'alliages que l'un de nous a fait connaître récemment.

« Nous avons trouvé, en effet, que le charbon pulvérulent contient de l'oxygène, de l'eau et même de l'azote dans le cas où l'on électrolyse de l'acide nitrique.

« Ces diverses matières se sont donc unies au charbon sous l'influence du courant électrique, ce qui confirme le rôle de l'électricité dans la formation des résidus métalliques.

« Dans les liquides que nous avons employés, la désagrégation du charbon ne se produit nettement qu'avec le courant donné par quatre éléments Bunsen. Le volume du gaz dégagé à l'électrode positive est bien loin d'être la moitié du volume d'hydrogène dégagé à l'électrode négative, comme on l'avait déjà remarqué. Dans une de nos expériences, le premier volume a été le vingtième du second.

« Avec l'acide chlorhydrique, le gaz dégagé à l'électrode positive était un mélange de chlore, d'acide carbonique et d'oxygène. Avec l'acide sulfurique, il se dégage seulement de l'oxygène et de l'acide carbonique. Enfin, avec l'acide nitrique, il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses contenant de l'acide carbonique. Dans cette dernière expérience, si l'acide est concentré, le charbon se désagrège à vue d'œil. Une baguette de 4 centimètres carrés de section est rongée en quelques heures, et l'usure a lieu sur la face tournée vers l'électrode négative.

« Quel que soit l'acide électrolysé, la poudre noire, bien lavée et séchée dans le vide, déflagre quand on la chauffe dans un tube de verre au-dessous du rouge. Il se dégage dans cette circonstance de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et, en outre, de l'azote, si le liquide décomposé est de l'acide azotique.

« Le charbon qui a déflagré dégage encore, sans changer d'aspect, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, lorsqu'on le chauffe au rouge vif.

« Aussi l'analyse totale des produits dégagés par le charbon a-t-elle été faite en deux fois :

« 1° On peut déflagrer la matière dans un tube de verre où l'on a fait le vide au moyen de la trompe de Sprengel; on recueille les gaz et l'on en calcule le poids. L'eau est absorbée par un tube à chlorure de calcium fixé à la trompe et interposé entre celle-ci et le tube à réaction; son poids est déterminé par différence entre le poids primitif de la substance et le poids des gaz recueillis.

« La matière déflagrée est ensuite chauffée au rouge vif dans un tube de porcelaine relié à la trompe, et l'on recueille les gaz. »

Suivent les résultats de quelques analyses effectuées par ces chimistes :

« On voit, d'après ces résultats, que la quantité totale d'oxygène fixé par le charbon qui sert d'électrode dans la décomposition des acides peut atteindre 9 et 10 pour 100, et que la quantité d'eau fixée par ce charbon peut atteindre 8 pour 100, de sorte que la somme des matières fixées par le charbon peut aller jusqu'à 18 pour 100 (cas de l'acide sulfurique).

« L'acide chlorhydrique soumis à l'électrolyse, séparé du charbon et évaporé dans le vide, ne donne qu'un résidu inappréciable de sels minéraux dû à la purification incomplète du charbon ou à l'attaque des vases. Il ne s'est formé dans ce cas aucune matière organique soluble. »

— Sur quelques phosphates doubles de thorium et de sodium ou de zirconium et de sodium. Note de MM. L. Troost et L. Ouvrard.

— Note de M. Daubrée accompagnant la présentation de deux ouvrages qu'il vient de publier sur « Les eaux souterraines à l'époque actuelle et aux époques anciennes ».

— Sur la publication d'un « Atlas de météorologie maritime ». Note de M. Mascart.

— Théorie et application du pendule à deux branches; par M. G.-A. Hirn.

— Fluorescences du manganèse et du bismuth. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— L'Académie nomme au scrutin un correspondant, pour la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de M. Mulsant.

Au premier tour de scrutin, sur 43 votants, M. Agassiz obtient l'unanimité des suffrages.

— L'Académie nomme la commission chargée de présenter les titres d'un nouveau secrétaire perpétuel.

— Les deux membres qui seront chargés de la vérification des comptes de l'année 1886 sont MM. Chevreul et Mouchez.

— Rapport très favorable sur le mémoire de M. Paul de Mondésir relatif au dosage rapide du carbonate de chaux actif dans les terres; par M. Schlœsing, rapporteur.

— M. le général Menabrea donne lecture d'une lettre de M. Antonio Favaro, professeur à l'Université de Padoue, relative au projet de publication des œuvres complètes de Galilée aux frais de l'État italien.

— Éléments et éphémérides de la planète (267); par M. Charlois.

— Sur le lieu des foyers d'un faisceau tangentiel de courbes planes. Note de M. G. Humbert, présentée par M. Poincaré.

— Sur les invariants des équations différentielles. Note de M. Appell, présentée par M. Hermite.

— Sur les équations différentielles linéaires. Note de M. Paul Painlevé, présentée par M. Darboux.

— Sur les explosions au sein des liquides. Note de M. G. Robin, présentée par M. Darboux.

— Sur la nature des phénomènes électrocapillaires. Note de M. Vaschy, présentée par M. Cornu.

— Sur le camphol racémique et certains de ses dérivés. Note de M. Alb. Haller, présentée par M. Pasteur.

— Sur la synthèse de la pilocarpine. Note de MM. Hardy et Calmels, présentée par M. Troost.

— Faune malacologique de l'étang de Berre. Note de M. A.-E. Marion, présentée par M. Blanchard.

— Sur l'origine des bilobites striés. Note de M. Ed. Bureau.

— Relations du travail musculaire avec les actions chimiques respiratoires. Note de MM. M. Hanriot et Ch. Richet, présentée par M. Richet.

— Recherches expérimentales sur des chiens décapités (circulation et respiration). Note de M. Paul Loye, présentée par M. Brown-Séquard.

— Du mécanisme de la mort sous l'influence de la chaleur. Note de M. Bonnal, présentée par M. Bouchard.

— Observations du bolide du 17 juin 1887. Note de MM. Waltner et Didier, présentée par M. C. Wolf.

Séance du 11 juillet. — Présentation des « Procès-verbaux du congrès astronomique international pour l'exécution de la carte photographique du ciel »; par M. Mouchez.

— Chaleur de formation de l'acide tellurhydrique; par MM. Berthelot et Ch. Fabre.

— Forme cristalline de la quercine. Note de M. Ch. Friedel.

— Note sur la forme clinorhombique et les caractères optiques de l'acide arsénieux prismatique; par M. Des Cloizeaux.

— Sur la présence de cristaux microscopiques d'albite dans diverses roches calcaires des Alpes occidentales. Note de M. Ch. Lory.

M. de Quatrefages, en présentant à l'Académie, au nom du comité de la Jeunesse française, un volume intitulé : « Œuvres scientifiques de Michel-Eugène Chevreul, doyen des Étudiants de France, 1806-1886; par M. *Godefroy Malloizel*, etc. », s'exprime comme il suit :

« L'Académie se rappelle que, à l'occasion du centenaire de M. Chevreul, il se forma, sous la présidence de M. Charles Brongniart, un comité qui voulut porter au doyen des savants du monde entier les hommages de la jeunesse. La souscription ouverte dans ce but eut le succès qu'elle méritait. Après l'exécution de la remarquable médaille due à M. Roty, il resta en caisse une somme assez considérable.

« Le comité eut alors la pensée de consacrer ce fonds à une sorte de monument, en harmonie avec la vie studieuse de celui qu'il voulait honorer. Il résolut de recueillir et d'imprimer la liste complète de tous les ouvrages, mémoires et articles divers publiés par M. Chevreul. C'était un travail difficile et de longue haleine. M. Malloizel, sous-bibliothécaire au Muséum, s'y consacra tout entier; et le volume que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, au nom du comité de la Jeunesse française, est le fruit de ses intelligentes et patientes études.

« M. Malloizel ne s'est pas borné à donner, année par année, de 1806 à 1886, le titre des moindres publications et les indications bibliographiques ordinaires. Toutes les fois qu'il a eu sous les yeux un ouvrage ou un mémoire quelque peu étendu, il en a fait la table des matières. On peut ainsi suivre pas à pas et jusque dans ses détails cette magnifique carrière de travail et d'étude, qui se prolonge encore après quatre-vingts ans.

« L'ouvrage s'ouvre par une très courte *Préface* de M. Charles Brongniart et une *Introduction* due à notre vénérable confrère M. Desnoyers, qui, en sa qualité de bibliothécaire du Muséum, a été bien des fois appelé, depuis plus de cinquante ans, à seconder notre ancien directeur dans ses consciencieuses études.

« Un beau portrait, gravé par notre éminent aqua-fortiste M. Champollion, figure en tête du volume et reproduit d'une manière remarquable l'énergie que conserve encore à cent ans passés le savant illustre dont il reproduit les traits. »

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, en remplacement de M. Joly, l'ancien professeur à Toulouse.

Sur 39 votants, M. J.-H. Fabre obtient 34 suffrages et est proclamé élu.

M. Cotteau a obtenu 2 suffrages, M. Marion 2, M. Lépine 1.

— L'Académie procède à une seconde élection, celle d'un correspondant dans la section de médecine et de chirurgie, en remplacement de M. Leudet.

Sur 39 votants, M. Lépine obtient 34 suffrages et est déclaré élu.

M. Oré a obtenu 4 suffrages et M. Bérenger-Féraud 1.

— L'antipyrine en injections sous-cutanées, substituée à la morphine. Note de M. Germain Sée.

« Pour faire suite à ma communication du 18 avril 1887 (1) : *Sur l'antipyrine contre la douleur*, j'ai l'honneur d'exposer à l'Académie les résultats obtenus par ce médicament employé sous forme d'injections sous-cutanées, afin d'augmenter ou de hâter son action et de ménager ainsi les fonctions de l'estomac. La solubilité de l'antipyrine dans l'eau distillée se prête facilement à ce mode d'emploi; un demi-gramme d'antipyrine dissous dans autant d'eau constitue la dose nécessaire, que représente la contenance de la seringue Pravaz. L'injection, qui se pratique comme pour la morphine, produit, après une sensation pénible de tension qui dure quelques instants, une rémission considérable de la douleur, quelle qu'en soit la cause.

« En établissant la comparaison avec la morphine, on constate facilement que l'anti-

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1887, p. 730, livr. 546.

pyrine en injection ne présente aucun des inconvénients presque constamment provoqués par la morphine, tels que les vertiges ou les vomissements, qu'elle ne jette pas le malade dans la somnolence, ni dans ces excitations artificielles qui mènent à la morphinomanie, et qu'enfin, et c'est là le point le plus important, elle joint très souvent à l'action calmante un pouvoir curatif que la morphine ne possède en aucun cas.

« Les faits viennent en grand nombre à l'appui de ces données; je signalerai entre autres une série de rhumatismes articulaires guéris par deux ou trois injections de 0 gr. 50 d'antipyrine, aidées par l'emploi plus ou moins prolongé de ce médicament pris à l'intérieur; une goutte aiguë des plus douloureuses, divers cas de goutte chronique et de rhumatisme noueux singulièrement soulagés et favorablement modifiés par l'antipyrine prescrite sous ses deux formes, etc., etc.

« Ainsi, il n'existe pour ainsi dire pas une condition morbide où l'antipyrine ne puisse remplacer la morphine, qui semblait devoir s'imposer partout. Si les observations, dont plusieurs collègues de l'Hôtel-Dieu ont bien voulu vérifier l'exactitude sur les malades de leur service, viennent à se multiplier, nous éviterons cette fatale habitude qui tend à envahir la société, en produisant les accidents cérébraux les plus graves, les troubles les plus profonds de l'organisme, connus sous le nom de *morphinisme*. Sans doute, ceux qui ont cette passion ne se contenteront pas de l'antipyrine, qui ne réalise point les sensations et l'ivresse tant recherchées par les malades, mais elle calme à coup sûr les douleurs; elle diminue immédiatement l'excitabilité réflexe de la moelle épinière, c'est-à-dire les douleurs vagues, générales, nervo-musculaires que produit si souvent l'hystérie ou la névrose. L'antipyrine prendra désormais la place de la morphine et préservera ceux qui y cherchent à tout prix le remède à leurs souffrances du danger d'un empoisonnement chronique, souvent irrémédiable. »

— Sur une méthode dynamique simple pour déterminer le degré d'isotropie d'un corps solide élastique. Note de M. E. Mercadier.

— Sur l'emploi du shunt dans la méthode balistique. Note de M. G. Cabanellas, présentée par M. Mascart.

— Polarisation par émission. Note de M. J. Violle, présentée par M. Mascart.

— Sur les aluns formés par l'acide sélénique. Note de M. Charles Fabre, présentée par M. Berthelot.

— Sur un nouveau mode de préparation de l'éther acétylcyanacétique. Note de MM. Alb. Haller et Alf. Held, présentée par M. Berthelot.

— L'équilibre osmotique et la concentration des solutions par la pesanteur. Note de MM. Gouy et G. Chaperon, présentée par M. Berthelot.

— Étude sur les réactions des vanadates, au point de vue de l'analyse chimique. Note de M. Ad. Carnot.

— Sur la rectification des phlegmes d'industrie. Note de M. L. Godefroy, présentée par M. Troost.

« Parmi les substances étrangères contenues dans les phlegmes d'industrie, il en est que les déphlegmateurs même les plus parfaits ne peuvent éliminer. J'ai vérifié ce fait sur les meilleures marques allemandes et sur un certain nombre de produits français, parmi lesquels je citerai particulièrement les trois-six de M. Boulet (Bapeaume-les-Rosiers), les premières marques de M. Springer, le cœur de rectification de MM. Delizy et Doisteau (Pantin), le trois-six *français* de l'usine Tilloy (Courrières, Pas-de-Calais), le trois-six dit *de France* de la distillerie Dantu (Daubricourt de Steene, Nord). Tous ces échantillons renfermaient de l'*aldéhyde*, les deux derniers en quantité considérable.

« Or, d'après les recherches de MM. Dujardin-Beaumetz et Audigé, recherches signalées dans le rapport de M. Claude (des Vosges), sénateur, l'aldéhyde est, de toutes les impuretés contenues dans l'alcool, celle qui a le pouvoir toxique le plus considérable.

« La rectification physique ne pouvant séparer complètement des alcools les matières étrangères contenues dans les phlegmes, on doit avoir recours à un traitement chimique

destiné à transformer ou à détruire ces matières. L'un des plus simples, et qui semble donner les meilleurs résultats, est celui qui a été proposé dès 1874 par M. Roussan. Ce procédé consiste à rendre les phlegmes alcalins à l'aide d'un lait de chaux (60 grammes à 75 grammes par hectolitre). La réaction a lieu à froid et l'odeur des phlegmes change aussitôt. Ce procédé, déjà appliqué dans quelques usines, a donné d'excellents résultats; j'ai essayé des échantillons provenant d'une distillerie de la Vienne, où l'inventeur a fait appliquer son procédé; ils ne contenaient pas trace d'aldéhyde. Cet alcool a d'ailleurs une plus-value de 18 francs à 20 francs, ce qui est la meilleure preuve de ses qualités exceptionnelles.

« Les alcalis et le chlorure de chaux ayant été déjà essayés isolément sans succès, j'ai dû, pour expliquer l'avantage de leur emploi simultané, faire quelques expériences dont voici les résultats :

« 1° Les alcalis (chaux, potasse, soude) donnent naissance, pendant la distillation, à des produits acryliques extrêmement irritants qui passent avec l'alcool; ce fait a été constaté industriellement par M. Godeau, chargé de la distillerie à l'usine de M. Delizy.

« 2° Le chlorure de chaux introduit seul dans les phlegmes qui sont toujours acides (procédé Busset) dégage des produits chlorés extrêmement irritants qui souillent les alcools et attaquent les appareils.

« 3° Le chlorure de chaux, introduit en petite quantité dans les phlegmes rendus légèrement alcalins par la chaux, attaque les aldéhydes et les transforme en produits d'oxydation à point d'ébullition plus élevé que celui de l'alcool éthylique et se séparant facilement de ce corps par distillation.

« En résumé, l'emploi simultané de la chaux et du chlorure de chaux constitue un procédé efficace, simple, peu coûteux, dont les résultats sont de nature à attirer l'attention des chimistes et des industriels. »

— Recherches sur l'organisation du chétoptère. Note de M. Joyeux-Laffuie, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur quelques points de l'anatomie des hirudinées rhynchobdelles. Note de M. Georges Dutilleul.

— Sur les kystes bruns de l'anguillule de la betterave. Note de M. Joannes Chatin, présentée par M. Pasteur.

— Sur la structure et la signification morphologique du corps vitré. Note de M. Edmond Hache, présentée par M. Ranvier.

— Sur l'origine des racines latérales dans les fougères. Note de M. P. Lachmann, présentée par M. Ph. van Tieghem.

— Sur le terrain oligocène du Coudrai, près de Nemours (Seine-et-Marne). Note de M. Stanislas Meunier.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Fin janvier et février 1887.

I. — Produits chimiques.

— 178862. — 5 octobre 1886, Société dite : *The Deverall Manufacturing Company*, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les bouchons pour bouteilles, burettes et autres récipients.

— 178884. — 6 octobre 1886, Parnell et Simpson, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du carbonate de soude avec production d'hydrogène sulfuré.

— 178898. — 6 octobre 1886, Maiche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau produit industriel propre à la destruction de tous insectes ou parasites nuisibles à l'agriculture.

— 178926. — 8 octobre 1886, Dumesnil, rue Deligny, 18, à Clichy (Seine). — Bouchon à glissière.

— 178934. — 8 octobre 1886, Pruvot fils et Clément, représentés par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Enveloppes protectrices doubles pour vases fragiles en tous genres.

— 178953. — 9 octobre 1886, Société Solvay et Cᵉ, représentée par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Four continu pour la production du chlore.

— 178970. — 11 octobre 1886, Combret, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de fermeture rapide des flacons, bocaux, boîtes, vases, etc., au moyen de couvercles ou capsules métalliques ou autres, à vis interrompues.

— 178973. — 11 octobre 1886, Julien et Blumski, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé de distillation et appareil à distillation continue et ses dispositifs.

— 178978. — 11 octobre 1886, Société Léopold Cassella et Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'un nouvel acide naphtolmonosulfonique et de l'acide naphtylaminesulfonique correspondant.

— 178981. — 11 octobre 1886, docteur Rossi et Hellfrisch, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'une substance gommeuse destinée à remplacer la gomme arabique dans tous ses usages et emplois.

— 179008. — 12 octobre 1886, Störmer, représenté par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvel appareil pour laver les gaz ou les faire absorber par un liquide ou pour concentrer les liquides par évaporation.

— 179026. — 13 octobre 1886, Mayer, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système pour le traitement des eaux d'égout par la combustion.

— 179037. — 14 octobre 1886, docteur Koeller et Roullet, représentés par Biétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Fabrication, préparation et application d'un bouchon élastique en liège, en rubans de bois ou toutes autres matières, avec enveloppe métallique, destinée au bouchage de vases et récipients quelconques.

— 179096. — 19 octobre 1886, Sedlak, représenté par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau filtre.

— 179173. — 26 octobre 1886, Rivière-Dejean, haute place-Saint-Jean, à Alais (Gard). — Procédé consistant dans l'enrichissement des phosphates naturels au moyen de l'acide chlorhydrique, appliqué en grand, avec revivification de cet acide introduit de nouveau pour une forte part dans la marche des opérations.

— 179175. — 22 octobre 1886, docteur Lustig, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour la production de peroxyde d'hydrogène.

— 179219. — 25 octobre 1886, Grabau, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé de fabrication du fluorure d'aluminium et de ses fluorures doubles alcalins.

— 179297. — 3 novembre 1886, Mirlano, à Louvignies-les-Bavay (Nord). — Procédés et appareils nouveaux ayant pour but de séparer la matière phosphatée des substances avec lesquelles elle se trouve mélangée dans le minerai, surtout celui connu sous le nom de craie grise ou phosphatée.

— 179300. — 28 octobre 1886, Fafeur, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans les appareils pour la dissolution dans l'eau du sulfure de carbone à doses variables.

— 179371. — 30 octobre 1886, Katz, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de procédé et appareil pour la combustion des gaz méphitiques en vue de l'assainissement des usines, hôpitaux, etc.

II. — Matières colorantes, encres.

— 178979. — 11 octobre 1886, Société Léopold Cassella et Ce, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication de nouvelles matières colorantes azoïques.

III. — Poudres et matières explosibles.

— 179289. — 27 octobre 1886, Norel, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Explosifs à compression pour obus et torpilles.

— 179380. — 5 novembre 1886, Père, rue de Fives, 83, Lille. — Emploi de la paille de lin carbonisée dans les diverses applications chimiques et spécialement dans la fabrication de toutes les poudres.

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 178992. — 14 octobre 1886, Montel, rue Sainte, 149, Marseille. — Machine automatique à frapper les savons moulés.

— 179062. — 16 octobre 1886, Linget et Viaudrey, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements de la fabrication du savon et l'obtention des lessives glycérineuses.

— 179082. — 18 octobre 1886, Société A. Grellou et Ce, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau système d'empaquetage des savons.

— 179333. — 29 octobre 1886, Vassiliou, représenté par Pousset, boulevard de Strasbourg, 69, Paris. Nouveau système d'égrainoir d'olives.

V. — Essences, résines, cire, caoutchouc.

— 179191. — 22 octobre 1886, Robet, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nouveau mode de production du caoutchouc, de la gutta-percha, de la mangabeira, etc.

— 179340. — 20 octobre 1886, Buczkowski, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Vernis de cuir, soluble dans l'eau.

VI. — Sucre.

— 178933. — 8 octobre 1886, Boulton et Perrett, représentés par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Système et appareil de revivification du charbon de bois.

— 178941. — 11 octobre 1886, Delaine, à Fosseux (Pas-de-Calais). — Système facilitant l'extraction du jus de betteraves.

— 179045. — 15 octobre 1886, Bergreen, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les malaxeurs pour sucre.

— 179593. — 19 octobre 1886, Lefèvre, représenté par Coiny, quai de Valmy, 67, Paris. — Presse différentielle, *système Lefèvre*, pour râpures de betteraves.

— 179259. — 26 octobre 1886, Weston, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans les appareils centrifuges.

— 177264. — 26 octobre 1886, Duflot, représenté par le sieur Mariolle-Pinguet, à Saint-Quentin. — Disposition appliquée aux appareils à filtration mécanique des jus et sirops de betteraves et de cannes, permettant la filtration successive des jus et sirops après chaque opération du travail, sans vidanger l'appareil.

— 179265. — 26 octobre 1886, Mariolle-Pinguet, à Saint-Quentin. — Nouveau procédé d'extraction, en cours de fabrication, du sucre contenu dans les égouts de premiers jets.

— 179288. — 27 octobre 1886, Piteux-Douffet et dame veuve Flament, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé d'extraction à chaud dans des presses continues des jus de betteraves, topinambours ou autres matières.

— 179349. — 30 octobre 1886, Warin, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système de fermeture pour portes de diffuseurs.

VII. — Boissons.

— 179083. — 18 octobre 1886, Noel, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de bouchon de sûreté pour bouteilles et flacons de toutes sortes.

— 179110. — 19 octobre 1886, Reihlen, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé et appareil destinés à la fabrication et au soutirage continus des boissons gazeuses de toute nature.

— 179179. — 22 octobre 1886, Regnac, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouveau système de bonde à fermeture automatique avec fausset pour tonneaux ou réservoirs.

— 179182. — 22 octobre 1886, Société dite : *Compagnie générale des Eaux gazeuses*, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Système de nettoyage et de polissage de la tête métallique des siphons pour eaux gazeuses.

— 179243. — 26 octobre 1886, Frée, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les appareils destinés à faire fermenter et sécher le malt.

— 179269. — 29 octobre 1886, Mouline, élisant domicile chez le sieur Michelon, rue Saunière, 14, Valence (Drôme). — Nouveau genre de bière populaire en extraits.

— 179309. — 28 octobre 1886, Elize, représenté par Gudman et C^e, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvel appareil régénérateur pour le traitement de la bière.

— 179342. — 29 octobre 1886, Ibanez, représenté par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Machine pour triturer les pommes servant à la fabrication du cidre.

— 179377. — 3 novembre 1886, Gaillard, à Livron (Drôme). — Élévateur de liquides par pression d'air comprimé ou par pression d'eau, servant à monter de la cave la bière et la faire couler avec pression, et à monter les vins et les huiles en les faisant couler sans pression.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

— 178485. — 16 septembre 1886, Bouisson, élisant domicile rue de l'Argenterie, 15 et 16, à Perpignan. — Système d'extraction des produits contenus dans la lie du vin.

— 178507. — 14 septembre 1886, Bougenot, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Nouveau procédé de fermentation alcoolique.

— 178572. — 22 septembre 1886, Minvielle, rue Conrad, 15, Bordeaux. — Étiquette métallique de sûreté fixée à une enveloppe métallique et adhérente à la bouteille pour la garantie des liquides.

— 178622. — 20 septembre 1886, Egrot, rue Mathis, 23, Paris. — Dispositif applicable aux bassines et alambics à feu nu pour en effectuer le déversement.

— 178667. — 28 septembre 1886, Drouot père et fils, à Commercy (Meuse). — Bouilleur à bain-marie, activé par la vapeur.

— 178679. — 22 septembre 1886, Société Lembock et Linke, représentée par Gudmann et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvel appareil pour épurer la blanguette (ou avant-coulant) dans les distilleries.

— 178701. — 23 septembre 1886, Compagnie dite: *The colonial compagny limited*, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les procédés de fermentation des liquides.

— 178832. — 2 octobre 1886, Gasquet, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système de filtre à vins, s'appliquant aussi aux bières, cidres, alcools et huiles.

— 179079. — 18 octobre 1886, Grote y Pinelta, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Nouveau procédé d'épuration et de rectification des alcools bruts ou du moût contenant de l'alcool brut.

— 179081. — 18 octobre 1886, Thirion (Henri), représenté par Ch. Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Calage et décalage automatiques des supports de bouteilles dans les machines à boucher les bouteilles.

— 179152. — 23 octobre 1886, Bara, rue de Marne, 79, à Châlons-sur-Marne. — Nouveau système de capsules en caoutchouc pour la coiffure de bouteilles de vins de Champagne et autres.

— 179186. — 22 octobre 1886, Fischer, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Appareils à condenser les vapeurs et à déphlegmer les alcools, ainsi qu'à refroidir et chauffer les liquides, gaz ou vapeurs en général.

— 179293. — 10 septembre 1886, Hayot, représenté par Edgard Laroche, à Fort-de-France (Martinique). — Emploi nouveau d'un agent de fermentation alcoolique.

— 179379. — 3 novembre 1886, Doyen, rue des Riaux, 38, à Toulon. — Pompe à soutirer les vins et autres liquides.

IX. — Substances organiques alimentaires et autres et leur conservation.

— 178336. — 3 septembre 1886, Hall, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans le bouchage des bouteilles et autres récipients.

— 178370. — 9 septembre 1886, Mouly et Chaudet, rue de l'Argenterie, 47, à Béziers, — Système de fermeture hélicoïdale.

— 178378. — 7 septembre 1886, Anderson, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouvel appareil pour dessécher les déchets-abats ou restes provenant des abattoirs.

— 178501. — 14 septembre 1886, Dahl, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé de conservation du lait.

— 178531. — 14 août 1886, Hooker, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans la conservation du lait condensé ou à l'état naturel mélangé avec d'autres substances alimentaires et avec des substances médicinales ou des mélanges ou préparations de ces matières.

— 178576. — 17 septembre 1886, Sonnet, rue Palikao, 44, Paris. — Appareil dit: *atmopneuma*, ayant pour but principal la conservation de toutes denrées alimentaires.

— 178585. — 17 septembre 1886, Lauréoux, rue d'Angoulême, 82, Paris. — Appareil d'alimentation pour faire cuire et extraire le jus de viande ou autres aliments nutritifs.

—178743. — 23 septembre 1886, von Wohlfarth, Tausky et von Friedland, représentés par Biétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé et récipient pour conserver la viande crue sans emploi de glace ou autre réfrigérant.

— 178794. — 29 septembre 1886, Corrier, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de fermeture des boîtes de conserves.

— 178849. — 4 octobre 1886, Senaux (demoiselle), représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de conservation des fruits à l'état sec.

— 178946. — 9 octobre 1886, Flowers, représenté par le sieur Blackith, rue Scribe, 7 *bis*, Paris. — Composition remplaçant le café ordinaire, dite : *Café du Tropique*.

— 178959. — 9 octobre 1886, Société dite : Compagnie française des filtres-presses Farinaux, représentée par Emile Bert, rue de Rivoli, 57, Paris. — Système de chauffage applicable aux machines à fabriquer les pâtes de guimauve ou autres, les dragées, et autres machines animées d'un mouvement rotatif en usage dans la confiserie ou autres industries.

— 178982. — 11 octobre 1886, Société dite Ch. Tacot et Cᵉ, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication d'une soupe concentrée aux légumes, notamment à l'usage de l'armée.

— 179220. — 25 octobre 1886, Von Etlinger, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de saturer les bois en vue de leur conservation.

— 179226. — 25 octobre 1886, Société Amieux et Cᵉ, représentée par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les boîtes à sardines et autres analogues en vue de faciliter leur ouverture.

— 179230. — 25 octobre 1886, Gauquelin, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Machine à écosser les légumes.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Fin janvier 1887.

— 178395. — 1er septembre 1886, Ressier (hôtel Tautil), à Fitou (Aude). — Destruction du phylloxera par l'acide azotique.

— 178437. — 26 août 1886, Barral, Agnelier et Manelier, représentés par le sieur Lacaze, à Constantine (Algérie). — Procédé préventif et curatif contre les maladies mortelles de la vigne.

— 178439. — 14 septembre 1886, Almus jeune, rue de la Banque, 10, à Nîmes. — Appareil pour répandre certain liquide sur la vigne et les arbustes atteints de certaines maladies.

— 178327. — 3 septembre 1886, Société Abel Henry et Cᵉ, représentée par Gudman et Cᵉ, boulevard de Strasbourg, 6. Paris. — Procédé pour teinture en noir fixé, inverdissable, ne dégorgeant pas sur le blanc.

— 178328. — 3 septembre 1886, Paraf-Javal (Bonny), représenté par Paraf-Javal (Mathias), Faubourg-Poissonnière, 175, Paris. — Perfectionnements aux noirs d'aniline.

— 178352. — 9 septembre 1886, Lefebvre, rue Dallery, 41, Amiens. — Nouvelle machine à teindre en bobines entières la laine peignée et toutes matières textiles, avec tube régulateur.

— 178428. — 9 septembre 1886, Bodlander et Traube, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de fabrication de papier à copier à sec.

— 178440. — 10 septembre 1886, Bedu, rue Petel, 5, Paris. — Nouveaux tannins de synthèse particulièrement applicables à l'art de la tannerie.

— 178527. — 23 juillet 1886, Trémaux, à Charrecey (Saône-et-Loire). — Procédé de traitement des vignes phylloxérées.

— 178490. — 14 septembre 1886, Collin et Errani, représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de teinture à froid ou à chaud, de la laine et des poils en noir d'aniline, inverdissable à l'air.

— 178505. — 14 septembre 1886, Cottrell, représenté par Dubail, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé et appareil pour la carburation du gaz.

— 178580. — 17 septembre 1880, Basset, rue Truffault, 58, Paris. — Engrais spécial à la canne à sucre.

— 178615. — 18 septembre 1886, Aulagne (les sieurs), représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de rouissage chimique et mécanique du lin, du chanvre et autres textiles, dit : *rouissage Aulagne frères.*

— 178641. — 24 septembre 1886, Cochois et Rojot, à Auxerre. — Trempe, affinage et épuration des bronzes, des cuivres et du zinc.

— 178852. — 6 octobre 1886, Pagès, à Montazets (Aude). — Composition de sulfate de cuivre destinée à combattre le phylloxera.

— 178848. — 4 octobre 1886, Descroix, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Moyen et procédés nouveaux pour teindre les fils textiles, fils ou tissus, à l'aide des résultats de la réaction mutuelle de l'aniline ou de ses sels et des bichromates solubles.

— 178788. — 10 août 1886, Wright, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé et appareil pour travailler les métaux à froid.

— 178740. — 27 septembre 1886, Société de Wendel et Cᵉ, représentée par Dubail, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Production de phosphates riches pour l'agriculture, obtenus par la déphosphoration de la fonte de fer, pour la transformer en fer fondu ou en acier.

— 178812. — 1ᵉʳ octobre 1886, Carré, rue de Reuilly, 48, Paris. — Perfectionnements aux piles électriques.

— 178802. — 1ᵉʳ octobre 1886, Mores et Société Vial-Pradel, représentés par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, à Lyon. — Revivification des masses d'épuration du gaz d'éclairage et utilisation des produits.

Février 1887.

— 178877. — 8 octobre 1886, Vassart, rue du Vieil-Abreuvoir, 35, à Roubaix. — Procédé de teinture de la laine en bobines et de toute matière textile brute ou travaillée.

— 178894. — 6 octobre 1886, Rohart (François-Ferdinand) et Rohart (dame), rue Perronnet, 44, à Neuilly (Seine). — Dégraissage et foulage des fils et étoffes de laine.

— 178939. — 9 octobre 1886, Société Cadgène et Cᵉ, représentée par Freydier-Dubreuil et Janicot, rue de l'Hôtel-de-Ville, 31, Lyon. — Nouveau procédé de traitement avant teinture des étoffes soie et laine mélangées.

— 178887. — 6 octobre 1886. Steinhart, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Tissus en fils d'amiante et de plomb comme garnitures des joints dans les machines à vapeur, etc.

— 178910. — 7 octobre 1886, Huard, rue des Cévennes, 38, Paris. — Nouveau procédé de fabrication des pierres artificielles en émeri, corindon, silex, verre, etc., ayant pour base la gomme laque, la baryte et la strontiane.

— 178949. — 9 octobre 1886, Société industrielle et commerciale des métaux, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Introduction du magnésium dans la constitution des alliages du cuivre avec l'un quelconque ou plusieurs des métaux suivants : fer, nickel et zinc, à l'exclusion de l'étain, alliages dits : *alliages magnésiés du cuivre.*

— 178950. — 9 octobre 1886, Mouchel, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Introduction du magnésium dans le cuivre pur, sous le nom de : *cuivre au magnésium.*

— 178954. — 9 octobre 1886, Bourdon, représenté par Biétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Livret d'or en feuilles y adhérant pour la dorure extérieure.

— 178866. — 5 octobre 1886, Cox, représenté par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Perfectionnements dans les piles électriques.

— 178900. — 6 octobre 1886, Maiche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de dépolarisation des piles électriques par l'application d'atmosphères gazeuses confinées.

— 178912. — 7 octobre 1886, Maiche, représenté par Chassevent. — Système de pile à production intensible et continue d'électricité par la décomposition de l'acide azotique et sa régénération immédiate par l'oxygène.

— 179075. — 16 octobre 1886, Société Coignet et C^e^, représentée par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Tablettes phosphorées pour le traitement de la vigne.

— 178991. — 15 octobre 1886, Dubois-Mauduit, représenté par Crespel-Lefèvre, rue du Cirque, 15 *ter*, à Lille. — Procédé pour imperméabiliser les draps.

— 179068. — 16 octobre 1886, Société H. David et C^e^, représenté par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Perfectionnements aux procédés de teinture des matières textiles mises en écheveaux.

— 179093. — 19 octobre 1886, Le Béalle, rue Ducouédic, 34, Paris. — Application de la chromozincographie à l'impression de la toile cirée.

— 179113. — 19 octobre 1886, Asselin, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau produit dit : *Glycoline*, spécial pour la correction des eaux industrielles employées dans les générateurs à vapeur.

— 179085. — 18 octobre 1886, Société T. Schmole Sôhne, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Procédé propre à recouvrir le fer d'étain ou d'alliages d'étain.

— 179058. — 16 octobre 1886, Carré, rue de Reuilly, 48, Paris. — Perfectionnements aux charbons à lumière.

— 179004. — 12 octobre 1886, West, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de tannage et de corroyage des cuirs.

— 179052. — 15 octobre 1886, Frolich, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de tannage automatique des gros cuirs pour lissé et des petits cuirs pour souples.

— 179232. — 25 octobre 1886, Serrant, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Nouveau produit alimentaire dit *le Bispain.*

— 179149. — 20 octobre 1886, Société Abel Henry et C^e^, représentée par Gudman et C^e^, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Procédé de teinture en bleu sans indigo, ne dégorgeant pas sur le blanc.

— 179199. — 23 octobre 1886, Kaiser, représenté par Dittmar, rue du Faubourg-Saint-Denis, 39, Paris. — Appareil à sécher le papier, le carton, les étoffes et autres tissus cellulaires.

— 179162. — 21 octobre 1886, Fouchée, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Machine thermique à circulation continue d'acide carbonique.

— 179235. — 26 octobre 1886, Bulliat, représenté par Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouveau moyen pour fabriquer des aciers fins avec des aciers à gros grains (Bessemer et autres similaires) et régénération des aciers brûlés.

— 179156. — 21 octobre 1886, Dronier, représenté par Dufrenay, rue de la Fidélité, 10, Paris. — Pile perfectionnée.

— 179178. — 22 octobre 1886, Whittall, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Nouveau liquide excitateur ou électrolyte pour piles électriques primaires.

— 179181. — 22 octobre 1886, Schmidt, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé de fabrication, sans poison, du papier glacé, irisé ou nacré.

— 179144. — 20 octobre 1886, Salasc, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de teinture du côté de la chair des peaux de mouton en laine.

— 179355. — 30 octobre 1886, Dittmar et Zchamisch, représentés par Matray, Schmittbuhl et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Appareil et procédé pour la teinture, lavage et blanchissage de toutes espèces de fils en écheveaux.

— 179375. — 30 octobre 1886, Gautier, Valton et Remaury, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Fabrication directe de l'acier et du fer fondu.

— 179405. — 2 novembre 1886, Mezzbach et Essele, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans les piles électriques.

Transparence du fer fondu.

Par MM. W. Ramsay.

(*Chemical News*, 15 avril 1887.)

M. Turner (1) a, je crois, mal entendu ma lettre récente concernant la transparence du fer fondu. Je ne me proposais pas de hasarder une assertion, mais seulement de constater l'impression produite sur deux autres personnes et sur moi-même en assistant à une fonte, que le fer est transparent. L'objet de ma lettre était de provoquer les opinions d'autres savants, non de faire une constatation définie. J'ai entendu dire (j'oublie par qui) que l'or en état de fusion est transparent et vert, et mon seul objet en vous écrivant était uniquement de soulever la question, de sorte que ceux qui ont mieux que moi les occasions d'observer puissent se mettre en état de confirmer ou d'infirmer mon impression.

Je dois peut-être mentionner que la température du fer transparent en apparence n'était pas très haute, de sorte que personne n'était incommodé par la lumière émise.

(1) *Chemical News*, t. 55, p. 153

FABRICATION DU VINAIGRE

La question de la fabrication des vinaigres est une des plus compliquées et des plus controversées. Peut-être même une des moins connues. Voici pour nos lecteurs une série d'avis que nous croyons intéressants, publiés sur la matière par différents journaux et que nous trouvons réunis, sous forme d'étude spéciale, sous le titre de « Fabrication du vinaigre », et traite des *Vinaigres d'alcool, de malt, de grains, de sucre, de mélasse, de fécule, de jus sucré*, etc.

De toute ancienneté, dans les pays où la vigne prospère, on a fait usage du vinaigre de vin, et, dans les contrées qui ne récoltent pas de vin, on a été forcé de demander le vinaigre à d'autres liquides. De là, deux sortes de vinaigre : le vinaigre de vin et le vinaigre d'industrie.

A côté du vinaigre de vin se place le vinaigre de cidre et de poiré, provenant du jus naturel du fruit fermenté.

On comprend sous le nom de vinaigres d'industrie tous ceux qui ne prennent pas leur source dans le jus du raisin, de pomme ou de poire. Tels sont les nombreux vinaigres que l'on fabrique avec de l'alcool, avec des matières sucrées ou saccharifiables.

Les vinaigres d'industrie, moins estimés que ceux de vin, occupent cependant un rang utile et honorable dans la consommation; s'ils sont fabriqués avec soin, ils remplacent économiquement le vinaigre de vin, dont ils possèdent les propriétés sans en avoir tout à fait le goût particulier et le moelleux.

Lorsque les vins sont rares et chers, la fabrication des vinaigres d'industrie prend de grandes proportions, même dans les pays vignobles.

C'est ainsi qu'on a vu en France, depuis l'apparition de l'oïdium et du phylloxera, le prix du vin s'élever parfois à un chiffre qui ne permettait pas de le livrer à la vinaigrerie.

Dès lors, obligés de recourir aux procédés industriels, les vinaigres d'industrie éprouvent des alternatives de faveur ou d'oubli, selon que le vin est rare, cher ou à bas prix.

Dans les années d'abondantes récoltes de la vigne, le vinaigre de vin reprend sa prépondérance, et il n'est guère question des vinaigres d'industrie, qui reparaissent aussitôt que le prix du vin renchérit. Le temps n'est pas éloigné, probablement, où tous les vins entreront directement dans la consommation de table. Ils ne seront ni distillés, ni convertis en vinaigre. On ne distillera plus que des vins avariés et ceux qui, comme dans les Charentes et le Gers, produisent nos eaux-de-vie renommées de Cognac et d'Armagnac.

A ce compte, on ne devrait plus fabriquer du vinaigre de vin, et ce serait un malheur, parce que ce produit répond à de nombreuses exigences auxquelles il faudra bien donner satisfaction. Qu'on se rassure, le vinaigre de vin ne disparaîtra pas, au contraire! Sa fabrication, plus économique, trouve un aliment presque inépuisable dans le pays des bouilleurs de cru, ainsi que nous l'indiquerons bientôt.

De tous les vinaigres d'industrie, celui d'alcool est le plus répandu, à cause de la facilité de sa production et de l'immunité accordée pendant longtemps aux eaux de-vie faibles employées dans cette fabrication.

Le vinaigre d'alcool est très fin et très agréable; il ne dépose pas, comme le vinaigre de malt et de grains; on peut lui donner le degré de force que l'on veut, et son emploi est préféré pour les conserves alimentaires.

Préparation de l'eau-de-vie à acidifier. — Les alcools et les eaux-de-vie de toute origine et de toute provenance sont également propres à la fabrication du vinaigre. On peut employer indistinctement les alcools de vin et ceux d'industrie, ainsi que les eaux-de-vie et les flegmes provenant des mêmes sources.

Les trois-six et les eaux-de-vie de vin ont une valeur vénale trop grande pour la vinaigrerie. Les eaux-de-vie de marc de raisin, à plus bas prix dans certaines contrées vinicoles, se prêtent très bien à cette fabrication. Leur goût de marc et leur odeur disparaissent complètement dans l'acidification, si l'opération est bien conduite et si tout l'alcool est transformé en acide acétique. Les flegmes de betterave, de mélasse et de grains perdent aussi leur caractère particulier par leur conversion en vinaigre.

Il n'est donc pas indispensable de se servir des alcools rectifiés de qualité supérieure, qui coûtent plus cher que la marchandise ordinaire. L'alcool dit de livraison suffit pour la fabrication de bon vinaigre. Mais on doit se garder d'employer des alcools d'industrie, dits *mauvais goût*, parce qu'ils contiennent des principes autres que l'alcool qui ne produisent pas d'acide acétique; ils sont en outre entachés d'un caractère infect que la fermentation acétique ne fait pas entièrement disparaître.

Les flegmes, ordinairement employés par les fabricants de vinaigre, sont produits dans l'établissement même, par la distillation des grains et de la mélasse. Jusqu'à ces temps derniers, la régie n'a pas exigé l'impôt qui frappe les alcools, à la condition que ces flegmes seraient produits à bas degrés, que leur richesse alcoolique n'excéderait pas trente centièmes et qu'ils seraient dénaturés en présence des employés de l'administration. D'après la nouvelle législation de 1874, les droits de dénaturation sont applicables aux flegmes transformés en vinaigre.

Quelle que soit l'espèce d'alcool employé pour la vinaigrerie, il faut le diluer et l'étendre d'eau pour en abaisser le degré alcoolique à 10 ou 12 centièmes. L'eau-de-vie, faible à 12 degrés, ne contient aucun élément propre à l'entretien des fonctions et au développement du *mycoderma aceti*, ou ferment acétique, sans lequel l'acétification n'a pas lieu dans les tonneaux ou *montures*. Il faut pourvoir à cette absence de principes nutritifs du ferment par une addition de matières convenables.

On prépare l'eau-de-vie à acidifier de la manière suivante : on prend 100 litres d'eau-de-vie à 10 ou 12 degrés centésimaux et on y ajoute dix litres de bon vinaigre, dix litres de vin, ou bien de cidre, de poiré, de jus de fruits sucrés ou de grains, et, autant que possible, 200 grammes de tartre de vin blanc. Ce tartre brut ou tartrate acide de potasse et de chaux se trouve facilement dans le commerce. Dans les pays vignobles, on le ramasse dans les foudres et tonneaux qui ont contenu du vin pendant plusieurs mois. Ce tartre, peu soluble à froid, doit se dissoudre dans de l'eau bouillante. On laisse ce mélange devenir plus intime par quelques jours de repos, et l'on s'en sert, en guise de vin, pour entretenir les vaisseaux d'acétification. Si ce liquide manquait de limpidité, il faudrait le clarifier en le faisant passer sur les copeaux. Les proportions du mélange à acidifier ne sont pas absolues; on peut les modifier selon les circonstances.

L'addition du vinaigre à l'eau-de-vie lui communique un état d'acidité nécessaire à l'existence et à l'activité du ferment acétique, tandis que le vin, le cidre, le poiré ou le jus de grains lui apportent les matières azotées et les phosphates indispensables à la nutrition et à la reproduction des mycodermes, agents précieux de la conversion de l'alcool en vinaigre. Le tartre favorable à une bonne fermentation joue un rôle extrêmement utile en augmentant la densité ou le poids du vinaigre d'alcool et en lui donnant un peu les principes et les propriétés du vinaigre de vin.

A défaut de jus provenant des matières végétales, on pourrait alimenter le ferment avec des éléments empruntés au règne minéral. C'est ainsi qu'il conviendrait d'ajouter à cent litres d'eau-de-vie dix grammes de chacun des phosphates d'ammoniaque, de potasse, de magnésie. Ces sels doivent être dissous dans une petite quantité de vinaigre. En France, la possibilité de se procurer facilement des sucs végétaux sucrés dispense de recourir à l'emploi des matières minérales.

L'eau-de-vie additionnée de vinaigre, de matières végétales en dissolution et de tartrate de potasse ou tartre brut du vin, se transforme facilement en vinaigre, n'encrasse pas les vaisseaux d'acétification et donne un produit estimé par sa force acétique, son bon goût, son odeur agréable, sa limpidité, et par les caractères qui le rapprochent du vinaigre de vin.

C'est par la méthode accélérée d'Allemagne particulièrement qu'à l'étranger on acidifie l'alcool. En France, on obtient d'aussi bon vinaigre par la méthode d'Orléans, qui se prête facilement, ainsi que celle de M. Pasteur, à la conversion de l'eau-de-vie en acide acétique. Les fabricants ont l'entière liberté du choix de la méthode d'acétification. Le résultat de leur travail sera toujours satisfaisant s'ils emploient de l'eau-de-vie d'une force suffisante, convenablement préparée, et si l'acétification est dirigée avec les soins nécessaires.

Les vinaigres d'alcool, lors même qu'ils sont aussi riches en acide acétique que les vinaigres de vin, n'ont pas la même densité. Ils n'accusent pas le même degré au pèse-vinaigre. Il ne faudrait cependant pas croire que le vinaigre d'alcool manque de force, de richesse et de qualité, parce que sa densité est plus faible que celle du vinaigre de vin. La densité, ou le poids, n'est pas la preuve du titre acide et du mérite des vinaigres, ainsi que nous le démontrerons dans un chapitre ultérieur.

(*Journal vinicole.*)

NOTICES DIVERSES

Sur l'hydrate mercureux.

Par G. Bird.

(*Chemical News*, 1er avril 1887.)

Puisque l'hydrate cuprique se forme aisément par précipitation aux températures ordinaires, avec un hydrate alcalin, et est plus tard si facilement décomposé par la chaleur, il paraît probable que lorsque les oxydes d'argent et de mercure sont précipités de leurs solutions par les hydrates alcalins, les hydrates de ces oxydes peuvent être produits en opérant à des températures plus basses. Pour vérifier cette supposition, M. Bruce a, dans ce laboratoire, en 1884, essayé la production de l'hydrate argentique, et il a reconnu que, dans l'alcool étendu, l'hydrate argentique se décompose à toutes les températures inférieures à — 40° centigrades (1).

En employant une méthode semblable, M. Bird s'est efforcé d'obtenir l'hydrate mercureux.

Une solution étendue de nitrate mercureux a été mêlée avec de l'alcool, refroidie à — 18° centigrades, et la petite quantité de sel déposée séparée par le filtre. On obtient ainsi 70 pour 100 d'alcool saturé d'azotate mercureux. On prépara une solution similaire d'hydrate de potassium, et dans les expériences dont nous allons parler, les deux solutions furent employées de manière à donner un léger excès de la solution d'hydrate de potassium.

Lorsqu'on les mêle aux températures ordinaires, ces solutions alcooliques fournissent le même précipité noir brunâtre d'oxyde mercureux, qu'on obtient avec les solutions aqueuses. Des quantités équivalentes de ces solutions furent introduites dans des tubes à essais et refroidies à — 37° centigrades, puis on les réunit et on les méla par agitation; il se forma lentement un précipité floconneux de couleur rouge ambré qui se déposa avec une grande lenteur; en le faisant chauffer, il devint graduellement plus foncé jusqu'à — 18° centigrades, où il prit une couleur gris d'ardoise, en même temps qu'une partie vert jaunâtre restait suspendue dans le liquide.

Une autre expérience, commencée à la température de — 39° centigrades, produisit les mêmes résultats.

L'expérience la plus satisfaisante a été faite un matin où la température de l'atmosphère était — 18° centigrades.

Le fond d'un tube à essai a été percé et le tube effilé ensuite pour former une pipette

---

(1) *Chemical News*, t. 50, p. 208.

dont la boule était à sa partie la plus basse, et on l'introduisit dans un autre tube à essai dans lequel on avait logé de la dissolution d'hydrate de potassium. Par cette disposition, la solution pouvait être refroidie dans la pipette et transportée dans le tube contenant l'azotate mercureux avec une très faible altération de température. En employant une quantité de l'une des solutions suffisante pour correspondre à une pipette de l'autre, on les fit refroidir à — 42°. Les liquides, parfaitement limpides quoique un peu visqueux, furent alors mêlés. D'abord, la solution offrit seulement une couleur jaune pâle; après une minute, un précipité floconneux d'une couleur d'ambre très pâle se forma lentement et resta suspendu dans le liquide; au bout de deux heures, la température s'était élevée à — 23° centigrades; la majeure partie du précipité s'était déposée en devenant de couleur un peu foncée; la portion restée suspendue était d'un vert jaunâtre. Au bout de quatre heures, la température était — 18° centigrades et le précipité d'une couleur jaune sale. Après six heures, la température était — 10° centigrades, la couleur un peu plus sombre et plus verdâtre.

Une partie du précipité fut recueillie, dissoute dans l'acide azotique froid, et se présenta comme contenant beaucoup de sel mercurique.

A juger d'après les couleurs correspondantes des composés de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure, il semble très probable que le précipité de couleur ambrée pâle obtenu était de l'hydrate mercureux et qu'il se décompose aisément, par la chaleur, une partie formant de l'oxyde mercureux et de l'eau, et l'autre plus grande produisant de l'oxyde mercurique, du mercure et de l'eau.

L'arbre à sucre et à alcool.

On a beaucoup parlé, dans les journaux anglais, de la découverte dans les Indes britanniques d'une petite fleur saccharifère que porte un arbre très répandu dans l'Hindoustan, le *Mahwa*. On a prétendu qu'un seul de ces arbres pouvait produire annuellement, sans aucun frais de culture, 250 kilogrammes de sucre pur. La vérité est que les Hindous extraient depuis longtemps un sucre très grossier des fleurs du Mahwa. Ils en extraient aussi de l'alcool et le gouvernement indien tire de l'impôt qui frappe cet alcool un assez gros revenu. Quant à pouvoir extraire des fleurs du Mahwa du sucre pur, propre à la consommation du monde civilisé, il n'y faut point songer. Il résulte, en effet, d'une analyse faite en Angleterre, et dont *The Grocer* nous fournit les résultats, que les fleurs en question ne renferment qu'une quantité insignifiante de sucre de canne. On a trouvé dans ces fleurs :

Miel	42.03
Sucre de canne	1.04
Cendres	2.32
Cellulose, etc	42.20
Eau	12.41
	100.00

Il est clair qu'on ne saurait songer à extraire du sucre de canne d'une telle matière première. La composition indique qu'on n'en peut tirer que de l'alcool.

Lutte contre le phylloxera par le maïs.

On écrit d'Autriche — et quelle bonne chance si cela était vrai! — que l'on aurait trouvé un moyen à la fois économique et sûr de combattre avec succès le phylloxera. Trois grands vignerons de ce pays, sur les vignobles desquels le phylloxera commençait à exercer ses lugubres ravages, ont remarqué que des ceps auprès desquels se trouvaient plantées des tiges de maïs n'avaient pas été visités par le redoutable parasite, alors qu'un peu plus loin des ceps entièrement analogues dans un terrain identique périssaient rapidement. Ils eurent, en conséquence, l'idée de planter par-ci par-là des tiges de

maïs dans les portions contaminées; résultat excellent : le phylloxera abandonnait les vignes avoisinantes. Ce fait s'expliquerait, paraît-il, non pas par la disparition du fâcheux insecte, mais par la préférence marquée qu'il veut bien accorder au maïs, en raison de ce que sa substance est plus tendre : le maïs serait donc tout bonnement mangé, victime expiatoire, aux lieu et place des ceps. Le moyen indiqué va, dit-on, être appliqué de tous côtés en Croatie, région où le maïs pousse fort bien et que le phylloxera dévorait.

Il semble qu'il y a là aussi quelque chose utile à tenter par les vignerons dans toutes les contrées où le maïs pousse, particulièrement dans le midi de la France, et où la vigne se trouve si tristement amoindrie.

Recherches des huiles de fusel.

La *Brennerei-Zeitung*, organe des distillateurs de grains allemands, dit que la supériorité des eaux-de-vie de grains sur les eaux-de-vie de pommes de terre dépend moins de la quantité que de l'espèce d'huile de fusel que chacun de ces produits contient; en effet, l'huile de fusel de grain laisse à l'eau-de-vie, par une rectification bien faite, un arome que n'aura jamais l'eau-de-vie de pommes de terre, qui est à l'eau de-vie de grains ce que l'arome vineux est au cognac et le bouquet au vin; l'eau-de-vie de grains s'améliore par l'âge, bien que la quantité d'huile de fusel n'ait pas diminué. Ce serait la quantité d'acide — surtout d'acide butyrique — présente dans l'eau-de-vie, plutôt que l'alcool amylique, qui lui donne mauvais goût. Il importe qu'il soit tenu compte de cette circonstance si l'on vient à régler législativement de l'huile de fusel dans les spiritueux.

Les mélanges propres à produire le froid.

Par F. Fol.

(Traduit de la *Chemiker Zeitung*.)

Les essais que j'ai faits pour me rendre compte de l'effet de la neige sur diverses substances telles que l'alcool, la glycérine, le sucre et les substances saccharines, ont donné les résultats suivants :

Les alcools tels que l'alcool éthylique et l'alcool méthylique mélangés même en faible quantité avec de la neige produisent un abaissement considérable de la température. Mes essais n'ont porté que sur ces deux sortes d'alcools.

L'exécution a eu lieu à ciel ouvert, à la température de 10° centigrades. Les ustensiles ainsi que les matières étaient refroidis à 0°. A 15°, le froid spécifique était pour l'alcool éthylique de 0.794, pour l'alcool méthylique de 0.839, et pour la glycérine de 1.263.

I. 100 grammes d'alcool éthylique, 100 grammes de neige; température du mélange, 17.5° centigrades, consistance du sirop.

Deuxième addition de 100 grammes de neige = température, 18.5° centigrades.

Troisième addition de 100 grammes de neige = température, 18.5° centigrades.

II. 100 grammes d'alcool éthylique, 100 grammes d'eau refroidis à 0° et 200 grammes de neige; température du mélange, 15° centigrades.

III. 10 grammes d'alcool éthylique, 10 grammes d'eau refroidis à 0° et 180 grammes de neige; température du mélange, 8° centigrades.

IV. 100 grammes d'alcool méthylique, 100 grammes de neige; température du mélange, 20° centigrades.

V. 100 grammes d'éther éthylique, 100 grammes d'alcool méthylique et 200 grammes de neige; température du mélange, 22° centigrades; deuxième addition de 200 grammes de neige, même température.

VI. 100 grammes de glycérine, 300 grammes de neige; température du mélange, 20° centigrades.

VII. 100 grammes de sucre de betterave pulvérisé et 100 grammes de neige; température du mélange, 11° centigrades.

VIII. 100 grammes de mélasse (poids spécifique 1.410), 100 grammes de neige; température du mélange, 8° centigrades.

IX. 100 grammes d'extrait de bois de châtaigner pur (poids spécifique, 1.210), 100 grammes de neige; température du mélange, 2° centigrades.

X. 100 grammes d'extrait de bois de châtaigner falsifié avec du sirop (poids spécifique, 1.210), 100 grammes de neige; température du mélange, 3.5° centigrades.

La levure comme remède.

D'après une communication faite à la *Gazette de Silésie* par le docteur von Heer, membre du conseil sanitaire à Ratibor, la levure de bière pure pourrait être employée sans aucun danger dans diverses maladies infectieuses. Il prétend qu'elle est un remède infaillible notamment dans le scorbut et le purpura; que dans plusieurs cas de pulmonie tuberculeuse avancée, elle a fait disparaître une fièvre violente et a produit un arrêt durant déjà plusieurs mois, dans le resserrement du tissu pulmonaire; que l'emploi de la levure ne présente aucun inconvénient et que le malade peut supporter sans le moindre malaise des doses jusqu'à 2 litres par jour; que le malade prend volontiers ce remède et qu'il lui remplace les aliments lactés; enfin que la facilité d'assimilation en fait un aliment.

Le docteur von Heer considère la levure comme étant un antagoniste du bacille de la diphtérie et même de celui du choléra.

On peut essayer.

Le peroxyde d'hydrogène dans la chimie de la brasserie.

Par G. Reisenbichler.

Depuis que l'abaissement du prix du peroxyde d'hydrogène est devenu meilleur marché — dissolution d'environ 3 pour 100 — nous pouvons lui accorder un peu plus d'attention dans la brasserie pratique.

Le brasseur trouve dans le peroxyde d'hydrogène d'abord le moyen de désinfecter complètement l'eau qui contient des matières organiques. Cette substance chimique à effet intensif possède aussi la qualité précieuse de détruire, dans le moût, les ferments de moisis et les ferments d'acide; une dose plus forte agit également sur le ferment alcoolique et est capable par conséquent d'arrêter la fermentation. Il exerce donc sous ce rapport un effet analogue à celui de l'acide salicylique et même encore plus énergique, mais avec la différence que l'effet de l'acide salicylique est persistant, tandis que celui du peroxyde d'hydrogène est éphémère.

Par compensation, il ne reste pas trace de l'emploi de ce dernier, parce que le peroxyde d'hydrogène se transforme en eau ordinaire et que l'oxygène organisé se perd peu à peu par oxydation. Une substance chimique capable d'arrêter la fermentation et ne laissant pas trace de son emploi aurait, dans tous les cas, une haute valeur pour les brasseurs parce qu'ils seraient ainsi à l'abri de beaucoup de chicanes; mais malheureusement, ce n'est le cas ici qu'après que cette substance a déjà perdu son efficacité, ce qui, selon les circonstances, arrive très rapidement et diminue par conséquent considérablement sa valeur.

Le permanganate de potasse a une action semblable à celle du peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire par l'oxydation énergique de l'oxygène, qui est le produit d'un fractionnement. Il peut servir, comme ce dernier, à la désinfection de l'eau de brasserie, et, selon les circonstances, à la suppression de la fermentation.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie GEORGES CARRÉ, Éditeur, 112, boulevard Saint-Germain.

Choix de méthodes analytiques des substances qui se rencontrent le plus fréquemment dans l'industrie, par Georges Krechel, chimiste. — 1 vol. in-16 de 484 pages. orné de 28 figures. — Prix : 8 francs.

En publiant cet ouvrage, l'auteur s'est proposé d'offrir un guide aux nombreux industriels pour analyser eux-mêmes et promptement les produits qu'ils emploient et fabriquent. Parmi les nombreuses méthodes dont on peut faire choix, l'auteur choisit celle qui est réputée la meilleure et la plus simple, et la détaille avec soin. C'est ainsi qu'il a pu réunir en un seul volume de 480 pages tout ce qu'il est nécessaire d'essayer dans l'industrie, savoir :

1° Parmi les matières minérales : les métalloïdes et leurs dérivés, le soufre et ses dérivés, le chlore, l'acide chlorhydrique, les chlorures décolorants, le carbone, noir de fumée, coke et charbon de terre;

2° Parmi les métaux et leurs dérivés, ainsi que les alliages : l'ammoniaque, la potasse, la soude, la chaux, le fer, le manganèse, etc.;

3° Parmi les matières organiques : les engrais, les matières amylacées, les sucres, les matières grasses, les savons, les huiles minérales, etc., etc.

Tel est le livre très utile que M. Georges Krechel vient de publier et qu'un éditeur intelligent et bien avisé a eu la chance d'avoir le premier. Son succès est certain.

Les Théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique, par Lothar Meyer, traduit de l'allemand, sur la cinquième édition, par M. Albert Bloch. — Deux beaux volumes grand in-8°, ensemble 800 à 900 pages. — Prix : 30 francs. — Le premier volume est seul en vente au prix de 15 francs.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

Nouveau dictionnaire de chimie, illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des médecins, des pharmaciens, des laboratoires municipaux, de l'Ecole centrale, de l'Ecole des mines, des écoles de chimie, etc., par Emile Bouant, agrégé des sciences physiques, avec la collaboration de professeurs, d'ingénieurs, etc.

Ce nouveau dictionnaire de chimie sera complet en un seul volume d'environ 1100 pages avec environ 400 figures. Il paraîtra en cinq fascicules de 240 pages chacun. — Le dernier sera mis en vente à la fin de l'année 1888. — Prix de chaque fascicule : 5 francs. — Le premier fascicule vient de paraître. Il se compose de 15 feuilles grand in-8° à deux colonnes, soit 240 pages, et contient les articles Abieline—Chaleur. On peut prédire un grand succès à cet ouvrage, qui remplit un vide qu'on désirait voir combler.

Production du salpêtre indigène en sucrerie, sucraterie, raffinerie et distillerie de mélasse de betteraves, par Hippolyte Leplay. — Brochure in-8° de 24 pages. — Chez l'auteur, rue Lafayette, 104.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — IIe PARTIE

Livraison 549 | SEPTEMBRE | Année 1887

LA FABRICATION ET LA FALSIFICATION DE LA BIÈRE (1)

Conférence de M. Fr. SCHWACKHOFER, professeur de technologie chimique à l'Institut agricole supérieur à Vienne, tenue à la Société autrichienne d'hygiène le 1er mars 1887.

La fermentation du vin et de la bière.

De toutes les boissons fermentées, c'est le vin qui est connu depuis le plus longtemps ; son histoire remonte aux mythes.

La composition du jus du raisin est si heureuse qu'il entre en fermentation spontanément, sans notre concours, et que celle-ci est une fermentation alcoolique pure. Dans les conditions normales, le moût de vin ne subit pas de fermentation secondaire, notamment pas la fermentation lactique, laquelle se produit si facilement dans les moûts de matières amylacées ; la grande quantité des acides particuliers (acide malique, acide tartrique) entravant le développement du ferment lactique. La clarification et l'achèvement du vin s'opèrent presque sans le secours de moyens artificiels, de sorte qu'il peut être considéré comme un produit naturel.

Il en est autrement pour la bière. Celle-ci est un produit fabriqué, un produit artificiel dans le sens véritable du mot. Sa production exige une série de manipulations compliquées, et il en résulte déjà que la découverte de la bière est plus récente que celle du vin. L'histoire nous apprend que les plus anciens peuples civilisés connaissaient l'art de fabriquer, en outre du vin, des boissons spiritueuses d'un caractère senblable à celui de la bière. D'après nos connaissances actuelles, le berceau de la fabrication de la bière pourrait bien se trouver en Égypte.

Historique de la bière chez les Égyptiens, les Grecs et les Romains.

Il existe un papyrus égyptien sur lequel un père adresse à son fils des reproches de ce qu'il est constamment dans un débit de boissons et boit du haqu (hag). Hag et zehd sont les noms de deux sortes de bière brassées par les Égyptiens. D'autres annota-

(1) Au moment où s'ouvre une Exposition spéciale pour « les bières françaises et pour les produits et appareils servant à leur fabrication », nous jugeons le moment opportun pour la publication de plusieurs articles sur la bière, dus à des professeurs éminents. Dr Q.

tions nous apprennent que l'orge était la matière première employée à la fabrication de la bière.

On y parle d'orge blanche et d'orge rouge, ce qui prouve qu'elle est maltée, et la remarque qu'elle prive le consommateur de sa raison, prouve aussi que la bière était fermentée et qu'elle avait un effet enivrant.

Le houblon était inconnu aux anciens habitants des bords du Nil. Ils faisaient usage, par contre, d'autres ingrédients. La plus ancienne mention du houblon date du VIIe siècle où il a été employé en premier dans les monastères au brassage de la bière.

Les Égyptiens ont appris à leurs voisins les Éthiopiens l'art de fabriquer de la bière avec de l'orge et du millet.

Les anciens Grecs et Romains connaissaient bien la fabrication de la bière, mais ils ne la pratiquaient pas couramment. Les Romains dédaignaient même la bière. Par contre, les peuplades du nord de l'Europe, notamment les Celtes et les Germains, savaient l'apprécier.

La bière au moyen âge dans les couvents et les châteaux.

Dans l'ancien temps, la consommation de la bière était limitée à certaines contrées; ce n'est qu'au moyen âge qu'elle a commencé à se propager.

C'était dans les monastères d'abord où l'on cultivait, en outre d'autres arts et sciences, également l'art de brasser la bière et où on l'a perfectionné jusqu'à un certain point. On fabriquait de la bière également dans les châteaux forts.

Les monastères et les châteaux jouissaient de certains privilèges.

Au XIVe siècle, le droit de brasser a été octroyé à des villes et à des communes, et les corporations se sont formées à cette époque.

Les anciennes brasseries viennoises.

A Vienne, on a créé la première brasserie en 1296; elle était la propriété de l'hospice communal et avait le droit exclusif de brasser en dedans de la ville. En 1564 a été érigée la brasserie près du Hundsthurm, en 1689 celle de Gumpendorf, en 1706 celle de Marx et en 1732 celle de Margarethen, situées toutes en dehors de l'enceinte.

Dans les environs de Vienne, il y avait à la même époque (1732) encore 16 autres brasseries dont le plus grand nombre existe encore aujourd'hui.

Au surplus, on introduisait dans la ville de la bière de Prague, de Ratisbonne et de Breslau.

On connaissait cinq sortes de bière d'orge et trois sortes de bière de froment. La bière d'avoine était fabriquée à Horn et à Trost. L'emploi de céréales propres à la fabrication du pain a été défendu dans les années de disette 1551 et 1566.

Le plus ancien document relatif à la brasserie dans la Bohême date de l'an 1086.

En Bavière il y avait d'importantes brasseries déjà au IXe siècle. A Munich il existait, déjà à l'époque de Louis le Sévère (1255), une brasserie princière; en 1370 il y avait en cette ville 3 brasseries, en 1500 déjà 38 et en 1616 près de 70.

Consommation de la bière. — La ration d'une dame noble. — Influence de la cuisine française.

La consommation augmentait constamment pour arriver à son point culminant vers le milieu du XVIIe siècle.

La force d'absorption était arrivée à un point que, d'après la manière de voir de nos jours, elle était pour ainsi dire fabuleuse. Le règlement de cave du duc Ernest le Pieux, 1648, prescrit « sept mass de bière (7 litres environ) pour chaque dame noble ». Si le sexe faible était parvenu à consommer pareille quantité, on peut se faire une idée de ce que le sexe fort était à même d'ingurgiter.

Vers la fin du XVIIe siècle, la consommation de la bière a rétrogradé sensiblement. Tout le goût en général a subi une transformation. Les viandes et les boissons froides ont dû faire place à la cuisine française avec ses mets combinés et ses boissons chaudes et stimulantes. La bière n'a pu se maintenir que dans quelques pays, surtout en Angleterre, puis en Belgique, en Bavière et dans une partie de l'Autriche.

La deuxième période de la prépondérance de la bière se place dans notre siècle. Bien que les quantités absorbées individuellement soient loin de celles de l'époque de la Renaissance, l'usage de la bière est devenu plus général et plus uniforme.

Production de la bière en Europe.

D'un métier qu'elle était, la brasserie s'est élevée au niveau d'une industrie en grand, exercée avec tous les moyens fournis par la science et la technique.

Depuis 50 ans la consommation de la bière en Europe a décuplé et elle augmente constamment.

On produit en Europe, actuellement, 120 millions d'hectolitres, et dans l'Amérique du Nord encore 20 millions d'hectolitres de bière.

Si l'on compare la production des divers pays en 1880, on constate que la Grande-Bretagne avec l'Irlande se placent en tête avec 48 millions d'hectolitres; au second rang se placent les Etats-Unis de l'Amérique du Nord et l'Union d'accise allemande avec 20 millions, puis la Bavière avec 12, l'Autriche-Hongrie avec 11, la France avec 9 et la Belgique avec 8 millions d'hectolitres. Les autres pays ont une production relativement insignifiante.

Si l'on place en regard de ces chiffres ceux de la consommation par tête, on arrive à une tout autre proportion.

La Bavière se place au premier rang avec 245 litres; à Munich la consommation s'est élevée, l'année dernière, à 500 litres par tête.

En Autriche-Hongrie, la consommation est encore très modeste : 34 litres par tête et par an, ce qui s'explique par le fait qu'en Hongrie, et en partie aussi dans les pays méridionaux de la monarchie, on consomme beaucoup de vin et dans les pays de l'Est et de l'Ouest beaucoup d'eau-de-vie. Même dans les principaux districts de production de la bière, en Bohême et dans la Basse-Autriche, la population agricole et ouvrière consomme plus d'eau-de-vie que de bière et de vin. En deçà de la Leitha, la consommation par tête se chiffre pour 1885 à 55.5 litres, en Hongrie à 4.5 litres. Dans la ville de Vienne elle est de 124.3 litres.

L'impôt sur la bière.

Le ministre des finances est depuis de longues années particulièrement favorable à la brasserie, et il y trouve aussi son compte. A part la Norwège où la brasserie a une importance effacée, c'est l'Autriche-Hongrie qui a l'accise la plus élevée de tous les pays.

L'impôt par hectolitre de bière de 13° est de 2 florins 32 kreuzer. L'impôt le moins élevé est perçu dans l'union d'accise allemande, soit 1/2 florin par hectolitre. La moyenne de tous les autres pays est de 1 florin 40 kreuzer. Dans la Cisleithanie, le rapport de l'accise sur la bière atteint la jolie somme de 21 millions de florins dont 8 millions pour la Bohême et 6 millions pour la Basse-Autriche. En Hongrie, il n'est que de 1 million de florins.

Ceci seulement pour donner une idée de l'importance de la brasserie pour les finances du pays.

Composition de la bière en Autriche.

La bière contient de l'eau, de l'alcool, de l'extrait et de l'acide carbonique.

Il va de soi que l'eau en constitue la partie principale. L'analyse des sortes de bières consommées de préférence à Vienne donne les valeurs moyennes suivantes :

	Eau.	Alcool.	Extrait.	Densité du moût.	Degré de la fermentation.
Abzug	92.5	2.7	4.8	10.2	52.9
Bière de garde viennoise	92.0	3.5	4.5	11.5	60.9
Bière bohémienne	90.0	3.7	5.9	13.3	55.7
Bière importée de Bavière	90.0	3.7	6.3	13.7	54.0

La concentration de la bière peut être appréciée le mieux d'après la densité du moût.

L'alcool est le produit de la fermentation de l'extrait dont 2 poids donnent approximativement 1 poids d'alcool et 1 poids d'acide carbonique. Si on multiplie les pour cent d'alcool par 2 et qu'on ajoute les pour cent d'extrait restant encore dans la bière, on a la densité du moût duquel elle a été fabriquée. L'application de ce calcul aux chiffres ci-dessus donne le total indiqué dans l'avant-dernière colonne.

Par degré de la fermentation, on entend le nombre indiquant les poids fermentés sur 100 poids de l'extrait du moût.

On peut considérer comme minimum de la fermentation d'une bière propre à la consommation 48 pour 100. La plus grande partie de l'extrait qui subit la fermentation est décomposée dans la fermentation principale; une petite partie encore dans la fermentation secondaire et pendant le séjour dans la cave de garde. D'ailleurs, la fermentation ne doit pas cesser avant que la bière ne soit livrée à la consommation.

La bière dans laquelle il ne se produit plus de fermentation est fade et impropre à la consommation.

Le degré de la fermentation augmente avec l'âge de la bière. La composition du moût et la qualité de la levure exercent également une grande influence sur le degré de la fermentation.

Comparaison des bières autrichiennes et bavaroises.

Il résulte aussi des analyses ci-dessus que la bière d'importation de Bavière a une teneur peu différente de celle de la bière de garde de Vienne.

Dans le public est répandue encore l'opinion erronée que les bières importées de Bavière seraient deux fois plus concentrées, et, par conséquent, aussi deux fois plus nourrissantes que les bières de garde viennoises. Cela provient uniquement de la couleur plus foncée et du goût plus consistant de ces bières. La teneur en alcool et en extrait diffère seulement de fractions de 1 pour 100 de celle de la bière viennoise, plus mince en apparence. La couleur de la bière ne donne pas la mesure pour sa force, et on peut la varier à son gré par l'emploi d'un malt plus ou moins torréfié, le cas échéant, par une addition de malt torréfié (malt de couleur). Le goût de la bière est influencé également par le degré de touraillement du malt. Les bières foncées bavaroises ont un goût plus substantiel se rapprochant de celui de l'hydromel.

Mais comme le goût est tout à fait individuel et ne peut être mesuré avec des moyens chimiques ou physiques, on manque de toute base rationnelle pour déterminer la valeur sous ce rapport.

Il s'ensuit que celui qui prétend que la bière bavaroise est plus agréable que la bière viennoise peut avoir raison en ce qui le regarde individuellement, et personne n'est à même de lui prouver le contraire. Mais si quelqu'un prétend que la bière bavaroise est plus riche, et si même des médecins la recommandent à cause d'une plus grande force nutritive, ils versent l'un et l'autre dans une erreur. C'est tout ce que je tenais à dire sous ce rapport.

Le gaz acide carbonique dans la bière.

En outre de l'alcool et de l'extrait, nous avons comme partie constitutive essentielle de la bière le gaz acide carbonique. La teneur de la bière en acide carbonique exprimée en pour cent du poids est très faible, même dans des récipients fermés, 0.35 à 0.40 pour 100; par contre, le volume de ce gaz est très grand. Un litre de gaz carbonique ne

pèse que 2 grammes. Un litre de bière renferme donc 1 3/4 à 2 litres de gaz carbonique.

Une partie du gaz carbonique s'échappe pendant qu'on tire la bière dans le verre, mais elle n'est pas aussi considérable qu'on pourrait le supposer d'après la quantité de mousse. La bière dans le verre contient par litre encore 1 1/2 à 1 3/4 litre de gaz.

La teneur est plus faible lorsqu'il est fait usage d'une seringue, lequel constitue d'ailleurs un abus. Une certaine teneur en gaz carbonique est nécessaire pour donner à la bière le bon goût. Absorbé en quantité modérée, ce gaz exerce une influence bienfaisante sur l'organisme de l'homme. Il exerce un effet rafraîchissant et stimulant sur les muqueuses de l'estomac, et il facilite, par conséquent, la digestion.

Valeur alimentaire de la bière.

La bière est à la fois un aliment et une boisson, et à cause de cette double qualité, elle mérite la préférence sur toutes les boissons alcooliques.

Pour se rendre compte de la valeur alimentaire de la bière, il faut examiner la composition de l'extrait.

L'extrait se compose de dextrine, maltose, protéine, glycérine, acide lactique, extrait de houblon et substances minérales.

La quantité de ces substances n'est pas bien considérable dans les bières ordinaires (48-70 grammes par litre) ; par contre, leur digestibilité est très grande.

Parmi les hydrates de carbone qui jouent un rôle dans l'alimentation de l'homme, c'est l'amidon qui occupe le premier rang. — L'amidon est insoluble et, par conséquent, il ne subit pas directement la fermentation; les ferments chimiques de la salive et du suc gastrique (ptyaline et pancréatine) doivent donc le transformer en substances solubles et assimilables (sucre et dextrine). Ce processus s'est accompli déjà dans la fabrication de la bière, sous l'action du ferment du malt (la diastase), dans l'extraction de la matière amylacée. Dans la bière, il n'y a plus d'amidon, mais seulement les produits de sa transformation, qui sont formés aussi d'habitude dans l'organisme animal; ils sont donc tout préparés pour la digestion.

La dextrine et la maltose constituent les parties principales de l'extrait. Dans un litre de bière de garde, il y a 25 ou 30 grammes de dextrine et 15 à 20 grammes de maltose.

La protéine de la bière présente des qualités analogues.

La plupart des substances protéiques du règne animal et du règne végétal sont insolubles, et même les solubles ne sont pas diffusibles et, par conséquent, pas directement assimilables. Le ferment du suc gastrique (pepsine) doit les transformer d'abord en substances solubles, en peptones et parapeptones.

Un ferment tout à fait semblable se produit dans la germination du grain, et on le trouve, par conséquent, dans le malt. On l'appelle peptase ou pepsine végétale. L'effet de ce ferment est favorisé par la chaleur et la présence d'une certaine quantité d'acide lactique. Dans la fabrication de la bière, il en est ainsi principalement dans le cours de l'extraction.

La quantité de substances protéiques dans la bière n'est en moyenne que de 3 à 5 grammes par litre. Une teneur plus élevée serait préjudiciable à la conservation de la bière. La majeure partie des substances protéiques est éliminée déjà pendant l'extraction, une autre partie pendant la cuisson du moût avec le houblon dont le tanin précipite les substances azotées, et une autre partie encore pendant la fermentation. Une petite partie reste en dissolution, mais elle est peptonisée et par conséquent assimilable.

Nous n'avons pas à tenir compte de la glycérine et de l'acide lactique à cause de la quantité minime dans laquelle ces substances se présentent.

L'acide lactique existe dans toute bière, et même déjà dans le malt; les manipulations subséquentes en augmentent la quantité. Mais celle-ci ne peut dépasser dans la bière une certaine mesure (environ 1-1 1/2 gramme par litre). Si la quantité dépasse 2 grammes, la bière a déjà le goût sûr.

Cela dépend, d'ailleurs, aussi de la teneur en extraits. Les bières lourdes, riches en extraits, supportent plus d'acide lactique que les légères.

Le houblon.

Les substances extractives du houblon constituent, pour ainsi dire, le condiment du houblon. Ils ont une saveur amère, aromatique.

L'alcaloïde du houblon (la lupuline), prise en faibles quantités, produit un effet stimulant; en quantités plus grandes, de l'étourdissement, et par conséquent un effet débilitant sur le système nerveux. Les différentes sortes de houblon contiennent des quantités très inégales de cet alcaloïde, d'où il résulte aussi un effet inégal des bières sous ce rapport. Le principe amer du houblon fortifie les organes de la digestion.

Les substances minérales de la bière (1-1 1/2 à 2 grammes par litre) se composent principalement de phosphate de potasse, sel qui joue un rôle prépondérant dans l'hématose.

On a dit de la bière que c'est du pain liquide. Cette manière de voir doit être prise dans un sens poétique; mais d'après ce qui précède, elle peut se justifier.

La bière comme stimulant.

La valeur de la bière ne peut pas se mesurer d'après sa teneur en substances nutritives parce qu'elle est plutôt une boisson qu'un aliment.

Certaines substances telles que le sel de cuisine, l'alcool, les substances amères et les épices de toute espèce; diverses substances contenant de l'alcali telles que le café, le thé, etc., sont comme stimulants indispensables à l'organisme de l'homme. Elles facilitent une meilleure utilisation des aliments dans l'estomac et les intestins, et après leur passage dans le sang, elles exercent un effet excitant sur le système nerveux, lequel se répercute sur d'autres fonctions organiques, notamment sur la circulation du sang, ce qui produit une activité plus grande des fonctions corporelles et cérébrales.

Effets variés de la bière sur l'organisme.

La bière a dans l'acide carbonique un moyen rafraîchissant, dans l'alcool un élément enivrant, dans l'extrait un aliment, dans les extraits du houblon un condiment et à cause de l'effet combiné de ces diverses substances, elle est supérieure à toutes les autres boissons.

Les falsifications de la bière.

Nous avons à dire encore quelques mots de la falsification de la bière.

Il est hors de doute que les aliments et les boissons qui, par leur nature, n'ont pas déjà une forme bien déterminée connue de tous, sont sujets à des falsifications.

La falsification est facile, surtout pour les substances qui se présentent sous la forme pulvérulente ou la forme liquide. Elle peut être faite non seulement par le fabricant, mais aussi par le marchand, et c'est là où le danger se trouve.

N'étant pas perceptible à l'extérieur, elle ne peut être reconnue en règle générale qu'à l'aide de l'analyse chimique ou du microscope.

Je ne m'occuperai pas des généralités de ce thème sur lequel on pourrait parler des jours entiers. Pour le moment, nous nous occuperons exclusivement de la bière. A la question : si la bière est l'objet de falsifications, je répondrai oui! Mais ces falsifications ne sont nullement aussi fréquentes et aussi dangereuses comme les présentent des personnes inexpertes et de temps en temps les organes de la presse.

Par l'eau pure.

Toute falsification a au fond pour mobile l'âpreté au gain. Personne n'entreprend un travail semblable, ne s'expose aux risques qu'il entraîne, sans avoir en vue un avantage

pécuniaire. Nous nous demandons donc ce qui en est pour la bière? La falsification qui pourrait se présenter en première ligne, est l'addition d'une certaine quantité d'eau.

Le brasseur n'a pas de raison directe pour s'y livrer; en brassant une bière plus faible, il arrive au même résultat.

L'addition d'eau, faite après coup à la bière, est difficile, spécialement en Autriche, à cause du contrôle de l'administration des accises, et elle serait punie comme fraude. L'intermédiaire et le détaillant s'exposent au risque de faire perdre la bière en apparence, en acide carbonique et en goût. Ils préfèrent servir à leurs clients une bière plus légère, ce qui se fait d'ailleurs assez souvent.

Par l'eau gazeuse.

Il arrive quelquefois qu'on injecte de l'eau gazeuse dans la bière de garde et qu'on la présente comme de la bière de Pilsen fraîche du tonneau.

Mais on connaît ces établissements tout aussi bien que ceux où l'on sert du véritable moka brassé avec des racines de betterave, de la chicorée ou des figues.

Quant à faire d'une bière légère, par une addition d'alcool et d'extrait, une bière plus forte ou plus lourde, il n'y a pas de bénéfice à réaliser. L'alcool pur est plus cher que celui qui se trouve dans la bière. Aux bières d'exportation on ajoute quelquefois de faibles qnantités d'alcool dans l'intérêt de leur conservation.

Par des extraits.

Une addition d'extraits tels que dextrine, sirop, jus de réglisse, etc., n'est possible que pour les bières de la dernière qualité à cause du goût étranger prononcé qu'elle donne, notamment aux bières faibles brassées avec du malt pâle.

Le brasseur qui veut produire à bon marché sans faire la concurrence par la qualité, a un moyen beaucoup plus simple dans la substitution d'une matière première moins cher (orge ou maïs) à une partie du malt, sans courir le risque de corrompre son produit.

Par la glycérine.

Un moyen employé assez souvent pour donner à la bière les apparences de belle qualité, c'est la glycérine. La glycérine est une partie constitutive de la bière, mais elle ne s'y trouve qu'en faible quantité (1.5-2 grammes par litre), tandis que dans l'addition faite après coup, la quantité peut être de 5 grammes et plus par litre.

La glycérine est infermentescible; elle augmente le restant de l'extrait et rend par conséquent la bière moelleuse.

Elle ne peut cependant pas être employée pour les bières de bonne qualité, parce que 5 grammes au litre se font remarquer déjà au goût, et les quantités plus grandes ont un goût sucré désagréable.

Il n'y a donc pas grand'chose à faire avec l'alcool et l'extrait. Il reste encore le condiment, l'extrait du houblon.

Les abus sous ce rapport ne peuvent être niés. Mais il est indéniable aussi que les neuf dixièmes de ce qu'on dit et de ce qu'on écrit sur ce sujet n'est que contre-vérité ou assertions faites par ignorance.

Par les succédanés du houblon.

On parle d'une foule de substances amères et d'alcaloïdes qui seraient employés comme succédanés du houblon. Le trèfle d'eau, l'absinthe, la gentiane, l'aloès, le picrate, même la brucine, la quinine, la colchique, la strychnine, et je ne sais quels autres ingrédients encore trouveraient emploi dans la bière !

Pour se rendre compte jusqu'où la falsification ou l'emploi de succédanés peuvent aller, il faut se poser la question : « Quel est le but du houblon dans la bière » ?

L'emploi du houblon a des buts multiples :

1. Il agit comme moyen de conservation, et en cette qualité il ne peut être remplacé par aucune autre substance;

2. Il agit comme substance amère;

3. Il aromatise la bière.

Toutes les substances étrangères dénommées plus haut agissent uniquement comme substances amères.

Il s'ensuit qu'on ne peut fabriquer de la bière en excluant complètement le houblon. Il ne peut donc être question que d'une substitution partielle du houblon.

On peut se rendre compte si elle présente un avantage, en examinant les prix du houblon. Il y a des qualités variées de houblon dont les prix diffèrent énormément entre eux, plus que ceux de toute autre denrée. Le quintal métrique de houblon de la haute Autriche coûte actuellement 40 à 50 florins; la même quantité de houblon de Saaz, I, 190-200 florins. La proportion est donc comme 1 : 4-5. Le premier produit, au point de vue de l'amertume et de la conservation, a le même effet que le second, mais ce qui lui manque c'est l'arome exquis du second. Un brasseur raisonnable ne se servira certainement pas de substances amères étrangères, parce qu'il n'y trouve aucun avantage et qu'il risque au contraire d'exposer son produit à des modifications nuisibles ou de le gâter complètement.

Par les poisons.

En ce qui concerne spécialement les falsifications au moyen des substances qualifiées poisons, je désire seulement faire remarquer que le brasseur et son personnel ne sont pas les plus mauvais clients pour le propre produit et qu'ils en absorbent tous les jours des quantités considérables.

Par les colorants.

Dans la falsification de la bière, on range aussi la coloration artificielle. J'ai dit antérieurement que la couleur naturelle de la bière lui est donnée par les produits de la torréfaction du malt.

La bière devient d'autant plus foncée que la température de touraillement a été élevée. Les bières claires n'ont jamais besoin d'une coloration artificielle; on doit, au contraire, prendre certaines précautions pour que la nuance ne soit pas trop foncée. Il en est autrement pour les bières de couleur foncée.

Il arrive quelquefois que la bière n'est pas assez colorée et qu'il faut y remédier après coup. Le colorant naturel indiqué est le malt de couleur obtenu par la torréfaction du malt dans des tambours rotatifs.

Ce malt de couleur est employé à la fabrication de toutes les bières foncées, mais il est impropre à la coloration de la bière après coup.

Le malt ne peut être employé qu'à l'état d'extrait, et si on voulait l'ajouter tel quel à la bière, on la gâterait. On doit donc recourir à un autre colorant.

Le plus simple est le sucre brûlé ou caramel. Lorsqu'on chauffe du sucre de canne ou du sucre de betterave à 180°-200° centigrades, il se transforme en caramel. Celui-ci a la couleur brun foncé, est très soluble dans l'eau, n'a pas le goût sucré et colore déjà en faible quantité; c'est donc un excellent colorant pour les liquides (bière, vin, rhum, liqueurs, vinaigre, etc.). Le caramel est d'une innocuité parfaite, de sorte que son emploi comme colorant pour des denrées alimentaires ne présente pas le moindre inconvénient. Le produit qu'on trouve dans le commerce sous le nom de couleur de sucre, et qui serait prétendument du caramel, est fabriqué généralement non pas de sucre de canne, mais d'une solution de sucre d'amidon ou de sirop de pomme de terre soumis à la cuisson avec du sel de soude.

Il contient en grandes quantités des substances étrangères, organiques et inorganiques; son goût est sucré, mais aussi amer et rebutant, alcalin, et son emploi à la coloration des articles de consommation devrait être défendu.

Les bières troubles.

La bière est sujette, en raison de sa teneur en extraits instables, à diverses modifications anormales désignées sous la dénomination générale de « maladies de la bière », que les personnes inexpertes confondent souvent avec la falsification. L'anomalie la plus fréquente est le trouble de la bière. Les substances en suspension dans la bière trouble peuvent être de diverses natures, en partie nuisibles, en partie non nuisibles.

Un trouble incontestablement nuisible est celui qui provient des bactéries, animalcules provoquant la fermentation lactique, butyrique, acétique, et toute une série d'autres décompositions. Les bières affectées de ce trouble sont impropres à la consommation.

Autrefois, lorsque la bière était fabriquée encore dans des locaux sombres et malpropres et qu'un trou creusé dans la terre faisait l'office de la cave, les bières troubles par la présence de bactéries n'étaient pas rares.

Mais la visite d'une brasserie moderne donne une autre idée de la fabrication de la bière. Il n'y a pas d'autre branche industrielle où l'on doive procéder avec des soins et une propreté aussi méticuleuse que dans la brasserie.

La plus légère négligence se venge cruellement, et il est arrivé déjà assez souvent que des quantités considérables de bière corrompues aient été versées dans l'égout.

Le trouble par la levure.

Un autre genre de trouble connaît comme cause la présence de la levure. Toute bière a été trouble une fois par la levure. La clarification complète se produit seulement à la longue, et la bière ne devrait pas être consommée avant que ce moment ne soit arrivé. La bière affectée du trouble par la levure est nuisible à la santé, notamment si le trouble est bien prononcé et que la bière soit jeune, et contienne, par conséquent, encore beaucoup de substances fermentescibles et peu d'alcool.

Tout le monde connaît l'effet désagréable du pain trop frais ou des aliments farineux contenant de la levure. Les mêmes inconvénients se présentent après la consommation d'une bière trop jeune, affectée du trouble par la levure.

Le trouble n'est pas nuisible lorsqu'il provient de la solidification de substances azotées, de la résine du houblon, de l'amiduline (amidon soluble).

Le trouble par la glutine.

Le trouble appelé généralement glutineux se présente notamment dans les bières jeunes lorsqu'elles sont refroidies trop fortement. Il disparaît tout seul lorsque la température augmente de quelques degrés; sans que la bière en souffre.

Le goût de poix par un goudronnage défectueux.

Une autre anomalie, ce sont les défauts qui se rapportent au goût; ceux-ci sont assez fréquents et ils suggèrent au consommateur la présomption d'une falsification. Ces défauts ont des causes diverses. Je n'en citerai qu'une seule, le goudronnage défectueux des tonneaux. Les tonneaux doivent être recouverts à l'intérieur d'une couche de poix pour les rendre étanches, pour empêcher les dépôts d'entrer dans le bois et pour faciliter leur nettoyage.

La poix de brasseur est fabriquée généralement de la résine de pins par l'extraction de l'huile de térébenthine par voie de distillation. Si la poix contient encore une trop grande quantité d'huile, elle a un goût particulièrement désagréable et amer qui se communique à la bière.

C'est ce qui explique que le grand public qui ne se fait pas une idée exacte de la fabrication de la bière croit y reconnaître une substance amère étrangère.

De ces accidents, défauts et maladies, tous plus préjudiciables au brasseur qu'au consommateur, il y en a encore d'autres en grand nombre.

Progrès de la fabrication. — Intérêt du brasseur.

A mesure que la science et la technique progressent, que la connaissance de la nature des processus chimiques et physiques qui jouent un rôle dans la fabrication de la bière s'enrichit, que les appareils et outils se perfectionnent, le travail devient plus sûr, les irrégularités sont plus rares et le produit est meilleur.

Ce ne sont pas des raisons philanthropiques, mais bien des considérations pécuniaires qui forcent le brasseur de tenir plus à la qualité qu'à la quantité, afin de pouvoir faire face aux exigences actuelles et de rester à la hauteur de la concurrence.

Si je suis parvenu, par le court exposé qu'on peut faire, dans une modeste conférence, d'une question aussi étendue, à porter un peu de clarté dans la situation réelle, je me déclare satisfait et considère mon but comme atteint.

(*Revue de la Brasserie et de la Malterie*, des 15, 22, 29 mai et 8 juin 1887.)

LES BACTÉRIES DANS LES BRASSERIES

Par le professeur **Henri Fischer.**

(Traduit du 16e compte rendu de la 1re Académie de brasserie autrichienne dépendant de l'Institut agricole « Francisco-Josephinum », à Mödling près Vienne.)

Les lignes ci-après ont pour but de faire un court exposé purement technique des rapports qui existent entre les bactéries et la brasserie. L'observation précise de ces rapports est absolument nécessaire pour pouvoir assigner leur cause et leur effet à la foule des phénomènes qui se présentent dans l'exercice de cette industrie.

Le brasseur doit acquérir, par la connaissance de la théorie de la brasserie, la capacité nécessaire de faire des observations exactes et de rechercher les rapports entre la cause et l'effet.

La théorie de la technique de la brasserie est fondée sur les vérités des sciences naturelles. Le brasseur possédant l'instruction théorique doit donc tirer profit de la connaissance de ces vérités pour le but qu'il poursuit.

Parmi les sciences particulièrement utiles à la brasserie, on range aussi la science zymotechnique dont la partie relative aux bactéries, la bactériologie, a acquis, dans les derniers temps, une importance et un développement inattendus.

Les bactéries, les plus petits des animalcules actuellement connus, s'introduisent aussi dans l'usine du brasseur pour lui être utiles ou — comme dans la plupart des cas — pour lui nuire.

Il s'agit donc de rechercher quelles sont les bactéries qui intéressent le brasseur, par quelle porte elles entrent dans son usine, de quelle manière elles exercent une influence favorable ou défavorable sur son travail et comment il peut les dompter et les dominer.

La réponse à ces questions est plus difficile à donner qu'elle ne le semble être de premier abord. Une partie des plus difficiles de la bactériologie est de suivre la voie que parcourent ces microorganismes et d'étudier leur travail mystérieux.

Le problème de l'immigration et de la propagation d'une infection par les bactéries étant l'un des plus importants — notamment pour la prophylactique — on travaille activement à sa solution. La marche de l'infection est connue pour plusieurs cas. Nous avons acquis la triste certitude que ces organismes nous suivent à chaque pas comme notre ombre. L'air que nous respirons, l'eau et les aliments que nous absorbons, contiennent des bactéries et leurs germes en quantités innombrables; bref, nous devons

nous familiariser avec l'idée que nous ne pouvons nulle part et jamais nous en débarrasser.

Heureusement celles des bactéries dont les germes sont répandus partout et en grand nombre, ne sont pas de nature à nous inquiéter (1).

Dans les conditions normales, ce sont le plus souvent les bactéries de la putréfaction et de la fermentation qui concourent activement au travail de destruction de la nature, à la décomposition des composés organiques inanimés.

On les appelle respectivement sous les termes de saprophytes et de zymophytes (plantes de putréfaction, plantes de fermentation).

Parmi les bactéries qui intéressent la brasserie, il y en a qui s'y trouvent toujours dans le travail normal, et d'autres qui ne s'y présentent qu'accidentellement et qui ne sont pas vues d'un bon œil par le brasseur. En ce qui concerne les premières, on peut encore faire une distinction entre celles dont le travail est toléré par le brasseur bien que seulement dans des proportions restreintes et celles dont l'invasion ne peut pas être empêchée, mais dont le travail doit être supprimé systématiquement par le brasseur.

Dans la première catégorie, on range à présent exclusivement :

I. — La bactérie de la *fermentation lactique*, bacterium acidi lactici (Zapf).

Dans la deuxième catégorie, on range :

II. — La *bactérie de l'acide acétique*, bacterium aceti (Keiss), et

III. — La bacterium Pastorianum (Hansen), ces deux décrites antérieurement comme Micoderma aceti (Past.).

IV. — La *bactérie de la fermentation butyrique*, clostridium butyricum (Prazm.) Syn. Vibrio butyric (Past.).

V. — La *bactérie de la fermentation visqueuse* ou *gommeuse* ou *mannitique*, suivant Pasteur, Micrococcus ureæ (Cohn).

VI. — La sarcina de la bière (Hansen).

Dans la troisième catégorie on peut ranger :

VII. — Crenothrix Kühniana (Rabenh.) (peste d'eau).

VIII. — Beggiatoa alba (Vauch.) (2).

Nous nous occuperons dans la suite spécialement de chacune de ces bactéries, du lieu de leur végétation, de leur pérégrination et de leur effet, et, en terminant, nous dirons d'une manière générale ce qu'il y a à faire pour les bannir et les combattre (mesures prophylactiques).

I. — La bactérie de la fermentation lactique, bacterium acidi lactici (Zopf), ainsi que ses germes sont très répandus partout. L'air et l'eau sont, comme nous l'avons déjà dit, leur principal véhicule.

Mais cette bactérie est introduite dans la brasserie en nombre bien plus grand avec l'orge crue. Les germes de cette bactérie adhèrent en grand nombre aux paillettes de l'orge et le lavage et le nettoyage ne les éloignent qu'en partie. Si la poussière des machines à nettoyer l'orge n'est pas recueillie soigneusement, si l'eau de lavage et de trempe n'est pas éloignée rapidement et complètement, il est évident que les germes se propagent avec une grande facilité dans tous les locaux de la brasserie.

La bactérie entre en activité dans le germoir, en prenant une large part au travail de la dissolution, de la transformation et de la décomposition de la réserve de substances

---

(1) La théorie de la présence des germes de microorganismes s'appelle *pauspermie*.

(2) En ce qui concerne la forme, le développement et l'activité vitale des bactéries, le brasseur peut consulter les ouvrages spéciaux relatifs aux bactéries.

accumulées dans le grain d'orge. Elle y rencontre des conditions favorables à son développement, notamment dans le travail à transpiration chaude; elle se développe moins bien dans le travail à transpiration froide.

Son action décomposante s'exerce sur l'amidon et sur le sucre existant et se formant dans l'orge, qui sont transformés en partie en acide lactique.

Cet acide lactique peut avoir une grande importance pour la germination, mais il l'a certainement pour la dissolution du grain d'orge. Il est connu que l'acide lactique a la propriété de dissoudre certains sels de dissolution difficile dans l'eau et se trouvant principalement dans les paillettes, et de mettre ainsi ces sels en circulation. De même, il contribue, en commun avec la peptase, à la formation de peptones solubles dans l'eau.

Au maltage à transpiration chaude où le tas conserve la température de 25-30° centigrades pendant un certain temps, le ferment lactique croît avec plus d'opulence et donne lieu à un degré d'acidité plus élevé dans le malt et par suite aussi dans la bière.

Ces quelques indications permettent déjà d'apprécier le rôle important que la bactérie lactique joue dans le germoir et de se rendre compte comment le brasseur peut régler le processus.

Les conditions favorables à la formation de germes sont données sur le plateau supérieur de la touraille. La température plus élevée du plateau inférieur fait périr les cellules végétatives de la bactérie, mais point les germes.

Dans l'appareil à dégermer et à polir le malt, celui-ci est débarrassé d'un grand nombre de germes, mais ces derniers sont transportés partout avec la poussière. Une grande partie pénètre dans la brasserie même où ils trouvent des conditions favorables à leur végétation.

Dans la cuve-matière, comme aussi dans la chaudière, la bactérie opère diverses transformations en partie importantes moyennant la production d'acide lactique. A part la conversion de l'amidon, des dextrines et du sucre en acide lactique, celui-ci favorise la saccharification et la transformation de l'albumine en peptones. De faibles quantités d'acide lactique augmentent la force saccharifiante et la diastase, de fortes quantités du même acide la diminuent.

L'accès de l'oxygène libre est indispensable à la fermentation lactique. Ce processus s'accomplit donc principalement dans les parties chaudes des moûts, qui sont en contact avec l'air.

La température la plus favorable à la végétation de la bactérie de l'acide lactique est, suivant Bontroux et Delbruck, celle de 50° centigrades. Le brasseur a le moyen d'intervenir dans ce processus pour le régler, en maintenant le moût plus ou moins longtemps à la température de 30-50° centigrades.

La chaudière à houblon est le tombeau de la bactérie et de ses germes. Mais le moût houblonné ne reste pas longtemps à l'abri de germes ayant toute leur vitalité.

Sur le bac-refroidissoir, la large surface du moût est le réceptacle de tous les germes de bactéries auxquels l'air sert de véhicule. Il n'y a que la saison et la position du bac qui puissent modifier le nombre et la catégorie des germes qui viennent infecter la bière (1).

C'est par cette porte large ouverte que le ferment lactique rentre dans le moût et pénètre avec celui-ci dans la cave de fermentation. Dans cette dernière, il n'est pas traité toujours de la même façon. Dans les brasseries de ceux des pays où le goût de l'acide lactique flatte le palais du consommateur, on lui permet de concourir avec la levure haute dans la décomposition du moût.

Ailleurs, son activité est enrayée par une température basse (5-10° centigrades); quelques individus y luttent désespérément pour l'existence. Grâce à ce moyen, la véri-

(1) Emile-Ch. Hansen. Communications du laboratoire de Carsberg.

table levure de bière, saccharomyces cerevisiæ I (Hansen) parvient à la domination, pour autant que la levure-semence était pure, ce qui est assez rare. Avec la levure-semence, même si elle provient d'une culture pure, on introduit dans la bière encore d'autres ferments nuisibles. L'acide existant déjà dans le moût et la faible quantité qui est produite encore dans le cours de la fermentation suffit pour exercer une action favorable sur la fermentation et la conservation de la pureté de la levure.

Bien que le plus grand nombre de germes de bactéries contenus dans le moût ne puissent entrer dans la période de la végétation dans la cave de fermentation ou dans la cave de garde par suite de la température trop basse et de l'effet antiseptique des substances originaires du houblon (1), ils conservent leur vitalité pour prendre à une meilleure occasion un développement funeste. Aussitôt que la bière est exposée, même seulement pendant un temps restreint à une température plus élevée que celle de la cave de fermentation, les bactéries commencent leur travail et rendent la bière propre tout au plus à la fabrication du vinaigre ou à être versée dans l'égout.

II et III. — Les bactéries de la fermentation acétique, décrites dans le temps comme Mycoderma aceti (Pasteur), ont été divisées par E. Hansen en deux catégories bien distinctes; bacterium aceti (Kütz) et bacterium Pastorianum (Hansen).

Ces bactéries ont pour véhicule non seulement l'air atmosphérique, mais aussi la mouche au vinaigre qui a un flair étonnant pour les liquides alcooliques chauds. L'action de la bactérie acétique consiste principalement dans son intervention pour l'oxydation de l'alcool par l'air.

La température la plus favorable à sa végétation est celle de 30-35° centigrades (Hansen). La végétation et l'action diminuent rapidement à l'abaissement de la température. Dans les températures de nos caves de fermentation et de garde, il n'y a qu'une faible acidification de la bière par ces bactéries, mais elle n'est jamais suspendue totalement.

Le gaz carbonique qui forme une couche au-dessus du liquide en fermentation intercepte en partie l'accès de l'air, lequel est indispensable à l'acidification.

Il est donc indiqué de ne laisser jamais dépasser la température de 3° dans les caves afin de se préserver de l'action de ces bactéries.

De grandes quantités d'acide acétique sont préjudiciables à la bière. Le goût de l'acide lactique dilué est doux tandis que celui de l'acide acétique est pénétrant et mordant. Ce dernier convient moins bien au corps humain que le premier.

IV. — La bactérie de la fermentation butyrique. — Clostridium butyricum (Prazm.), syn. Vibrio butyricum (Past.). — Cette bactérie est bien la plus connue et la plus importante de celles qui provoquent la formation d'acide butyrique dans le milieu où elles trouvent la solution nourricière.

La bactérie butyrique et son germe sont très répandus dans la nature. Les céréales, les légumes verts de toute espèce, les légumes à cosses, les conserves au sel et au vinaigre (cornichons, choucroute, etc.), le fromage, les solutions de sucre, de dextrine et d'albumine leur servent de véhicule.

Elle peut transformer en acide butyrique le sucre et les substances saccharifères, l'acide lactique et les albumines. Elle produit, en outre, un ferment capable de dissoudre l'amidon et la cellulose. La température favorable à la végétation de cette bactérie se place entre 35° et 40° centigrades. Il est à remarquer qu'elle a la propriété de pouvoir végéter et décomposer les substances en l'absence d'oxygène libre; l'accès de l'air suspendrait même ses fonctions vitales (Pasteur). L'absence de tout contact avec l'air est probablement une condition indispensable du développement de ses germes. Il s'ensui-

---

(1) Docteur Hayduck : Conférences sur ses essais, dans l'assemblée générale de l'association de l'Institut expérimental et de l'Académie de brasserie, à Munich.

vrait que le bac-refroidissoir n'est pas un milieu qui lui convienne. Dans la brasserie, la bactérie de la fermentation butyrique trouve rarement une occasion favorable à sa végétation. Dans l'intérieur des moûts chauds, il ne peut y avoir de fermentation butyrique, notamment s'ils restent longtemps sous l'influence de la température critique de 35°-50° centigrades. Le moût chaud renferme peu d'oxygène libre.

Le ferment butyrique est nuisible dans la brasserie en tant qu'il gêne considérablement l'action fermentative de la levure de bière (Mærcker) et qu'il corrompt la bière.

L'acide butyrique, même dans sa plus forte dilution, a une odeur rance et un goût désagréable et il gratte après coup dans la gorge (bières rances pendant l'été).

V. — La bactérie de la fermentation visqueuse ou mannitique. — Cette fermentation est connue encore incomplètement. Pasteur considère le ferment de la fermentation visqueuse comme identique avec celui de la fermentation urique ou ammoniacale — micrococcus ureæ (Cohn). D'après cela, ce ferment doit être très répandu. Les lieux où l'urine des animaux est exposée aux influences atmosphériques en recèlent en grande quantité. Lorsque des lieux semblables sont temporairement secs, les germes sont entraînés par l'air. C'est là un avertissement pour le brasseur d'être prudent dans le choix des emplacements. Le ferment visqueux se reproduit rapidement dans une solution nourricière qui lui convienne, déjà à la température de 15°-30° centigrades. Il peut transformer alors en peu de temps de grandes quantités de bière et de vin en une masse tenace ou visqueuse. On ne connaît pas encore complètement les modifications que les substances de la bière subissent dans ce processus.

Mais il n'y a plus de doute sur ce qu'il se forme en plus de la mannite et de l'acide carbonique encore une substance visqueuse, gommeuse, qui est considérée en partie comme étant de la dextrine et en partie comme de la membrane gélatinisée du ferment.

Cette maladie, qui ne se produit pas dans un travail soigné, est la cause des bières filantes. Ces bières, bien que débarrassées des substances visqueuses, ne redeviennent jamais bonnes; elles restent fades et aqueuses.

La propreté dans tous les locaux de la brasserie prévient cette calamité.

VI. — La sarcina de la bière (Hansen) a été observée déjà par Pasteur (1) et plus tard par E. Hansen (2). — Dans les derniers temps, la sarcina qu'on trouve dans la bière a été observée par S. v. Huth, maître brasseur à Copenhague (3), P. Lindner, docteur Reinecke (4), et autres qui l'ont soumise à une étude.

On n'a pas encore pu se rendre compte clairement de la nature et de l'effet de la sarcina. Il est probable que les divers auteurs ne l'ont pas observée de la même façon. Les tédrades et les autres agglomérations de ce micrococcus le feraient ranger plutôt dans la catégorie subdivisionnaire décrite sous le nom de merista (5). Cette bactérie paraît être très répandue. On la trouve dans les céréales, dans les excréments des animaux domestiques, dans la glace impure, dans la boue des rigoles de Brainard, dans la lie des tonneaux.

Selon S. v. Huth, sa végétation est active encore aux températures de 5°-10° centigrades. Pour cette raison, elle peut devenir funeste pour le brasseur.

Sa présence dans la bière peut occasionner un grand préjudice, parce qu'elle provoque un trouble auquel il est difficile de remédier.

La bière acquiert un goût désagréable, sûr et amer en même temps. La couleur subit

---

(1) Son ouvrages *Des maladies de la bière.*

(2) E.-Chr. Hansen, *Communications du laboratoire de Carlsberg*, II^e fascicule.

(3) *Allg. Zeitschrift für Bierbrauerei u. Malz fabrikation*, XIII, XIV.

(4) *Wochenschrift für Brauerei*, III.

(5) Docteur F. Heuppe. *Les méthodes de l'étude des bactéries;* Zopf (*Les bactéries*) décrit un micrococcus, bacterium merismopedioides, qu'il a trouvé également dans la vase des eaux et dont les agglomérations ont une ressemblance frappante avec la sarcina de la bière.

quelquefois de grandes modifications. Les meilleurs préservatifs sont une propreté excessive, la précaution dans le maniement de la glace, notamment dans la cave de fermentation et dans la cave à levure, une température basse dans la cave de garde.

Les bactéries de la troisième catégorie seront décrites brièvement parce qu'elles donnent moins souvent lieu à des plaintes.

VII. — Crenothrix Kulmiana (Rabenh.) (peste des eaux). — C'est une bactérie de l'ordre supérieur qui a beaucoup de commun avec les algues de l'ordre inférieur. Elle se trouve fréquemment dans les citernes, les réservoirs et conduites d'eau, dans les puits, et, en général, dans toutes les eaux grandes ou petites, stagnantes ou courantes, qui contiennent une certaine quantité de substances organiques. Son augmentation en masse peut être préjudiciable en tant qu'elle rend l'eau tout à fait impropre à l'usage et qu'elle obstrue les tuyaux. J'ai eu l'occasion, l'année dernière, de l'observer en la société de la bactérie suivante.

VIII. — Beggiatoa alba (Vauch). — C'est un champignon d'eau dont j'ai constaté la présence dans un puits hors d'usage depuis un certain temps, qui dépendait d'une brasserie. L'eau, qui contenait seulement un peu plus de gypse, avait au début une faible odeur et plus tard une forte odeur de sulfhydrate. Le fond de la citerne était couvert à la hauteur de plusieurs mètres d'une vase fine presque noire (1). On peut s'en préserver en évitant toute désinfection de l'eau et en curant souvent la citerne et les conduites.

Les bactéries peuvent être la cause de diverses calamités dans la brasserie.

Le brasseur intelligent doit s'appliquer à les découvrir et à les combattre. Parmi les moyens propres à découvrir rapidement les bactéries et à les poursuivre, on comprend surtout l'usage d'un bon microscope. Le microscope est pour la brasserie ce que la lunette d'approche est pour un vaisseau de guerre. Il ne devrait manquer dans aucune brasserie. L'ennemi doit être découvert avant qu'il n'ait pu nuire.

Malheureusement, cet instrument si utile n'est souvent qu'un objet de parade dans la chambre du brasseur. Les brasseurs qui visitent les académies ont l'occasion de s'approprier les connaissances nécessaires dans le maniement du microscope.

Le brasseur peut trouver dans ce qui précède de bons indices relativement aux mesures à prendre contre l'infection par les bactéries. De nombreuses mesures usitées de longue date donnent encore aujourd'hui de bons résultats. De bonnes matières premières, la propriété antiseptique du houblon, la température basse et, avant tout, une propreté méticuleuse, préservaient les anciens brasseurs de dangers dont ils étaient menacés par les bactéries avant que celles-ci mêmes ne fussent connues.

L'usage plus général de la bière et la production en masses qui en est la conséquence ont modifié la situation au point que ces simples mesures sont devenues insuffisantes. Aussi, les savants et les techniciens se sont mis à l'œuvre pour ingénier de nouveaux moyens permettant de fabriquer de la bière en toute sécurité.

Dans le choix de l'emplacement pour une nouvelle brasserie à ériger ainsi que dans les adaptations, on doit donc tenir compte également d'une infection possible par les bactéries.

La qualité de l'eau (2), la nature du sol, les rapports des niveaux, la direction du vent régnant, le voisinage, etc., sont des points importants dont il doit être tenu compte. La situation des divers locaux de la brasserie présente également de l'importance. Le local des cuves et chaudières, la cave de fermentation et le germoir doivent être préservés autant que possible contre l'influence des trieuses et des drêches. Les

(1) Une vase fine de couleur rouille jusqu'à noire et l'odeur du sulfhydrate dans l'eau indiquent généralement la présence de ce champignon.

(2) Professeur docteur J.-W. Gunning, à Amsterdam, *De l'analyse de l'eau* (*Zeitschrift für das gesammte Brauwesen*, VII, n^os 5 et 6.

fontaines et filtres doivent être disposés de façon qu'il ne puisse y avoir de contact entre leur contenu et celui des égouts, citernes, trous à fumier, etc. Sous ce rapport, il faut bien se rendre compte des niveaux différents et de la nature du sol.

Dans l'achat des machines et appareils, il faut donner la préférence à ceux qui présentent la plus grande facilité pour le nettoyage.

Les récipients devant recevoir successivement du moût et de la bière doivent être souvent soumis à une revision par rapport aux défectuosités, afin de pouvoir y remédier de suite. Les défectuosités sont le réceptacle des impuretés et des bactéries (1). On doit également prendre des mesures propres à abattre la poussière qui se produit pendant les diverses manipulations.

Les murs et les sols des divers locaux doivent être arrangés de façon que leur nettoyage à fond ne présente pas de difficultés. Sous ce rapport, on peut citer de nombreuses brasseries comme modèles.

Mais dans d'autres, on peut trouver dans les caves des amas de matières visqueuses qui ne sont qu'une végétation abondante des divers champignons, algues et bactéries (2).

Les eaux sales et les boues doivent être éloignées de la brasserie par des égouts couverts et par le chemin le plus court. Il est bon de soutirer la bière dans les tonneaux de transport, dans un local séparé de la cave de garde pour maintenir dans celle-ci un parfait état de propreté.

En ce qui regarde la glace, on doit s'en procurer de la bien pure, bien que son prix soit plus élevé. La bière, le moût et la levure ne devraient jamais avoir de contact direct avec la glace, et, en cas de nécessité, il faut prendre de la glace fabriquée avec une eau très pure (3). Les infections par la glace sont très fréquentes. Les efforts qui sont faits pour assurer l'introduction d'un air pur aux germoirs et caves de fermentation et de garde ont trouvé leur expression dans les filtres d'air et les appareils à produire le froid qui, malgré les grands sacrifices qu'ils imposent, sont déjà très répandus dans la brasserie (4).

L'intention et les nombreuses tentatives de substituer au bac-refroidissoir des appareils propres à aérer le moût tout en l'abritant contre les bactéries prouvent qu'on tient compte du danger de l'infection (5).

Dans les vêtements des ouvriers entrent souvent des bactéries qui, plus tard, infectent les matières premières. L'attention s'est portée également sur ce point; aux malteurs on recommande de faire usage de chaussures spéciales pour le germoir. Des mesures de précaution de ce genre devraient être prises également au nettoyage des cuves de fermentation et des bacs-refroidissoirs, de même qu'au travail dans la touraille (6).

Il va de soi que, dans une usine aussi étendue qu'une brasserie, on ne peut exiger autant d'ordre et de propreté jusque dans les moindres détails que c'est le cas dans un laboratoire.

Malheureusement, on ne s'éloigne que trop souvent — mais pas impunément — de la limite qui devrait être observée strictement aussi dans la pratique.

Pour la bière en bouteilles, la pasteurisation n'est sous beaucoup de rapports qu'un faible préservatif. On a des appareils spéciaux pour tirer la bière en bouteilles avec des filtres à membrane et une disposition pour travailler sous une pression élevée de gaz

(1) K. P., *De la cave de garde* (*Allg. Zeitschrift für Bierbrauerei und Malz fabrikation*, XI, n° 26).

(2) Schröter, *Les champignons des caves et des citernes* (*Bot. Cent. Blatt.*, 1885, XXIII, 174).

(3) *De la fabrication de la glace pure* (*Wochenschrift für Bierbrauerei*, III, n° 50; docteur Bischoff et docteur Fränkel, *Les bactéries dans la glace*, 1, c. IV, n° 1).

(4) Professeur docteur Lintner, *Le refroidissement des caves* (*Zeitschrift für das Ges. Brauwesen*, III).

(5) J. Balke, *La centrifuge substituée au bac-refroidissoir* (*Wochenschrift für Brauerei*, I, 37).

(6) J. Balke, *Erreurs fréquentes dans la fabrication de la bière* (*Wochenschrift für Brauerei*, I, n° 14).

carbonique, et enfin des bouteilles fermant hermétiquement — ils devraient rendre la pasteurisation tout à fait superflue (1).

Pour désinfecter de vastes locaux et de grandes masses, il y a divers moyens. Dans tous les cas, le brasseur doit, de préférence, désinfecter les locaux au lieu de la bière. La richesse médicinale et les petits moyens contre les maladies de la bière, y compris l'acide salicylique, ne sont pas indispensables pour la fabrication d'une bonne bière.

Il vaut mieux prévenir les maladies, ce qui peut se faire d'une manière non suspecte. Je tiens à citer, sous ce rapport, les paroles d'un savant qui fait autorité dans la brasserie. Le professeur docteur Carl Lintner écrit dans son « Manuel de la brasserie », page 499 : « Quelle que soit l'importance de ces deux agents antiseptiques, le bisulfite de chaux et l'acide salicylique, pour certains cas dans la fabrication de la bière, on peut néanmoins s'abstenir d'en faire usage, notamment dans la fabrication des bières de fermentation basse, si celles-ci sont préparées correctement et proprement de matières premières de bonne qualité, et conservées dans des locaux bien appropriés. »

Il me semble qu'il est temps de veiller à la bonne réputation de la bière pour qu'elle ne se perde pas comme celle du vin.

En résumant le contenu de ces lignes, nous avons la certitude que la théorie des bactéries n'est pas un fantôme sorti de la chambre d'étude d'un homme de science et qu'elle touche aussi près à la brasserie qu'à d'autres parties de la vie pratique.

Nous y voyons aussi que la technique de la brasserie possède de nombreux moyens pour dominer les ennemis mortels de la bière.

Il s'ensuit aussi que c'est encore la science qui a fait à l'homme pratique le présent du grain d'or qui est le fruit de ses recherches. Elle lui apprend à reconnaître les bactéries et à les combattre. Mais elle ne conseille pas au brasseur d'employer des moyens qui puissent nuire tant au consommateur qu'à son honnête industrie; elle lui dit simplement :

« Augmentez la somme de vos connaissances. »

(*Revue de la Brasserie et de la Malterie*, des 20 mars et 17 avril 1887.)

LA CULTURE PURE DE LA LEVURE

Conférence de M. le docteur HANSEN, de Copenhague, au Congrès des brasseurs autrichiens, à Graz.

Messieurs, ceux de vous qui ont observé la marche progressive de l'industrie de fermentation dans les derniers temps, n'ignorent pas que j'ai réussi, il y a environ quatre ans, à introduire dans la brasserie des races de levure de culture pure et choisies judicieusement.

Mes premiers essais ont été faits dans la célèbre brasserie d'Alt-Carlsberg, près Copenhague.

A l'époque où j'ai dirigé mes investigations dans cette direction, la question de la levure était partout un problème dans les brasseries ; c'était le point le plus faible dans tout le travail. L'échange de la levure était devenu général entre les brasseurs et fréquemment on mélangeait la levure provenant de brasseries différentes.

---

(1) Docteur Lintner, *Le gaz carbonique et son utilisation dans la brasserie* (*Zeitschrift für das. Ges. Brauwesen*, 1, 14.

Assistant J. Bauer, *La conservation de l'acide carbonique de la bière*, 1, c. IX, n[os] 9-18.

Le filtre Breyer, 1, c. IX, n° 15.

Docteur W. Delbruck, *Influence du gaz carbonique sur la fermentation secondaire*.

Stockheim, *Filtre à bière* (*Allg. Zeitschrift für Bierbrauerei und Malz fabrikation*, XIV, n° 47.

De cette manière on obtenait quelquefois un bon résultat, quelquefois aussi un mauvais, plus mauvais encore que celui qui avait été la cause du changement de la levure.

On travaillait dans tous les cas au hasard ; on ignorait ce qu'on introduisait dans le moût. L'analyse telle qu'on savait la faire à cette époque, se bornait à constater si la levure-mère était infectée ou non de bactéries et de moisissures ; mais il arrivait très souvent qu'une levure considérée comme bonne d'après le résultat de l'analyse, donnait une mauvaise bière et *vice versâ*.

Les critériums purement tirés de la pratique ne donnent pas non plus, comme on le sait, une certitude plus grande.

On arrivait donc naturellement à supposer que le secret de la qualité de la levure devait se trouver dans les cellules mêmes et que les cellules qui, à l'apparence appartenaient à la même famille, pouvaient provenir de races différentes. C'était le point de départ de mon étude des saccharomycètes. Les résultats pratiques étaient d'abord une nouvelle méthode analytique et la certitude que certaines des maladies les plus communes et les plus graves de la bière telles que l'altération du goût et le trouble par la levure, provenaient non des bactéries, mais de certaines races de levure.

Ce n'est qu'après la constatation de ce fait en suite d'essais précis, faits tant au laboratoire que dans la brasserie, qu'on a reconnu la nécessité inéluctable d'étudier à un autre point de vue la question de la levure, savoir si la levure de semence ne devrait être composée que de cellules d'une seule race, de celle qui convient le mieux à la brasserie en cause.

Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans les détails des travaux physiologiques-botaniques. Ceux des auditeurs qui s'y intéressent peuvent les étudier le mieux dans mes divers articles publiés dans le compte rendu des travaux du laboratoire de Carlsberg, ainsi que dans les publications spéciales et dans l'ouvrage de Joergensen : *Les Microorganismes dans l'industrie de fermentation*, Berlin, 1886.

Le but de ma conférence est de vous éclairer sur l'utilisation pratique des études théoriques prémentionnées.

Ainsi que je viens de le dire, c'est en 1883 que j'ai introduit pour la première fois la levure-semence de culture pure dans la brasserie d'Alt-Carlsberg qui continue depuis cette époque à baser toute sa fabrication sur la levure pure, les deux races désignées sous les nos 1 et 2.

Des races de levure de culture pure choisies judicieusement d'après mes méthodes ont été introduites par mes soins, non seulement dans toutes les grandes brasseries du Danemark et de Norwège, mais aussi dans un grand nombre de brasseries à l'étranger et notamment en Bavière. La réforme s'introduit progressivement grâce au concours de plusieurs de mes collègues de l'industrie zymotechnique et d'élèves capables. Afin de vous démontrer qu'il ne s'agit pas d'essais en petit, je vous dirai à titre d'exemple, que la production annuelle de la brasserie d'Alt-Carlsberg est d'environ 200,000 hectolitres de bière de garde et d'exportation ; la production de Neu-Carlsberg n'est pas de beaucoup plus faible, et celle de la troisième brasserie en importance près de Copenhague est de 66,000 hectolitres.

La plus grande partie de ces bières est fabriquée avec ma levure n° 1, une faible quantité seulement avec la levure n° 2.

La première de ces races, choisie spécialement pour des conditions telles qu'elles existent en Danemark, fournit annuellement pour plusieurs millions de bière, et elle a fait ses preuves.

Bien que de nombreux praticiens intelligents et d'éminents techniciens de l'industrie de fermentation dans les divers pays ayent travaillé avec succès dans l'intérêt de cette innovation, il y a eu fréquemment des malentendus, de sorte qu'on y a vu d'un côté, trop, et de l'autre, trop peu. C'est là le point essentiel sur lequel porte ma conférence.

Je vous exposerai à grands traits les avantages qui résultent réellement de l'emploi de ma levure de culture pure, et je vous entretiendrai ensuite des malentendus et des erreurs auxquels mes travaux ont donné lieu.

Voici les avantages :

1° On se garantit un résultat certain, un travail rationnel, tandis qu'auparavant tout était incertain, tout dépendait du hasard ;

2° On préserve la bière de maladies qui peuvent être la cause de grandes pertes pécuniaires;

3° On obtient une levure qui a comme levure-semence une plus grande valeur dans le commerce;

4° On contribue au développement de l'industrie de fermentation, ce qui doit avoir une grande importance pour tout praticien intelligent.

Arrivons maintenant aux malentendus et aux erreurs :

1° Il y a malentendu si on croit que la levure pure peut faire tout. Je dois insister ici sur ce que les conditions requises par rapport à la préparation du malt, du moût, etc., restent les mêmes qu'auparavant. Si on commet une faute sous ce rapport, on n'obtient pas de bonne bière, même avec la levure la plus pure.

2° Une levure de culture pure introduite une fois dans la brasserie ne se conserve pas suffisamment pure à l'infini. Le moût sur le bac refroidissoir ouvert s'infecte de bactéries et de levures sauvages, notamment dans les mois d'été et d'automne; il y a infection également par l'air impur, notamment dans les caves de fermentation où il n'y a pas de purification de l'air ni machines à glace. L'infection peut être apportée encore par les ustensiles et les hommes. Bien qu'à conditions égales une levure pure puisse servir plus longtemps qu'une levure impure, il arrive toujours un moment où il est nécessaire de renouveler aussi la levure de culture pure. Ce moment doit être déterminé par l'analyse.

L'analyse est faite, comme connue, d'après la méthode que j'ai élaborée en 1881 et 1883 à l'aide du mode de développement des gudo-spores. J'ai fait remarquer dans les travaux y relatifs que les saccharomycètes peuvent avoir une réaction différente, et ce non seulement dans un milieu liquide, mais aussi dans un milieu nourricier solide et qu'en conséquence on obtient de différentes manières des marques distinctives pour les différentes races et par suite aussi des points de repère pour l'analyse. Mes travaux déjà publiés renferment une série de communications explicites sur les phénomènes morphologiques et physiologiques afférents aux différentes races dans les solutions nourricières; plus tard, j'ai étudié en détail leur végétation et leurs formes dans divers milieux solides. Je citerai seulement quelques résultats bien concluants.

Lorsqu'on transporte séparément à l'aide d'une aiguille les six races de saccharomycètes connues par mes travaux, dans de la gélatine nourricière (moût de bière additionné de 5 1/2 pour 100 de gélatine) qui est renfermée dans de petits ballons fermés avec du coton et conservés à la température de 25° centigrades, on constate au bout de 11 à 12 jours des différences macroscopiques entre les végétations qui se divisent en quatre catégories plus ou moins distinctes entre elles. La *saccharomyces ellipsoideus* se place à part, attendu que la surface de sa végétation se fait remarquer par une structure particulière en réseau, de sorte qu'on peut la distinguer à l'œil nu des cinq autres.

Dans des cultures semblables où, au lieu de moût, on a pris de l'eau de levure additionnée de gélatine et opéré à la température de 15° centigrades, la *saccharomyces pastorianus II* avait, au bout de 16 jours, des végétations à bords nets, tandis que la *saccharomyces pastorianus III* se présentait sous forme de cils.

L'examen microscopique a fait reconnaître dans ce cas des différences morphologiques entre les deux races ; cela n'est pas toujours le cas dans les cultures faites dans un milieu solide, car, selon les circonstances, il y a des différences même plus faibles qu'entre les cultures dans un milieu liquide. Il va de soi qu'on doit tenir compte des sources d'erreurs qui se produisent dans les recherches de ce genre. Antérieurement j'ai indiqué brièvement les principes, et j'y reviendrai plus tard.

Avant de quitter ce thème, je dois encore faire remarquer que certaines de mes races

produisent dans certaines conditions de culture, un mycelium, ce que d'autres ne font pas. Les méthodes de coloration employées dans la bactériologie ont fait reconnaître également des différences de races non absolument spécifiques, mais graduelles. Une importance plus grande pour l'analyse pratique doit être attribuée aux différences observées par moi dans la structure des spores des races cultivées de levure de fermentation basse et des levures sauvages.

L'expérience a confirmé entre temps que la méthode primitivement indiquée par moi est encore la meilleure.

C'est parce qu'un mélange peut être analysé directement sans devoir faire des cultures pures de chaque race. Les études dont il est question ci-dessus, en tant qu'elles ne sont pas déjà publiées, paraîtront comme suite de mes *Recherches sur la physiologie et la morphologie des ferments alcooliques.* (Communications du laboratoire de Carlsberg, librairie Hagerup, Copenhague.) Ces études faites à différents points de vue, confirment l'exactitude de la manière de voir sur laquelle se base l'importance pratique de mes travaux, savoir que les saccharomycètes se divisent réellement en différentes races bien distinctes.

J'ai publié à diverses occasions des articles traitant de la variété de ces organismes; mais j'ai retardé avec intention jusqu'à présent un travail spécial sur cette question compliquée.

Les études précitées devront être achevées avant que je puisse procéder avec chance de succès à des recherches expérimentales et systématiques sur les variations, sur leurs conditions et leurs limites.

Les conditions locales et les saisons exercent une grande influence sous ce rapport; il n'y a pas de règle fixe, et je dois rappeler aussi que les différentes races ne possèdent pas la même force de résistance;

3° Une seule et même race de levure n'est pas propre pour toutes les brasseries.

Ce qu'on appelle levure basse de brasserie, ne se compose pas de cellules d'une seule et même race, mais bien de plusieurs races distinctes qui donnent des bières de qualité et de conservation inégales et d'un goût différent, et qui agissent différemment dans la cave de fermentation et dans la cave de garde.

Chaque brasserie doit choisir systématiquement la race spéciale qui convient le mieux à sa fabrication, et c'est l'un des progrès essentiels réalisés par mes travaux que de pouvoir faire maintenant un choix judicieux.

4° Une levure de culture pure, isolée d'une levure de bière ordinaire et impure, et provenant par conséquent d'un mélange de plusieurs races, ne donne pas exactement le même produit que le mélange de levures de même race. Il y a notamment dans le goût presque toujours une petite et quelquefois aussi une grande différence.

On a eu tort de croire que le produit de la levure pure serait le même que celui d'un mélange de levures.

Par l'emploi d'une levure de culture pure on obtient un produit meilleur, plus fin et avant tout plus égal que précédemment. On ne peut pas assez insister sur ce fait. Dans la pratique on commettrait une faute en introduisant subitement la levure de culture pure dans toute la fabrication à cause du changement du caractère de la bière qui peut parfois mécontenter les clients. On doit donc procéder progressivement, et ce n'est qu'après l'accomplissement de la réforme que la brasserie a réalisé un avantage réel.

Il a été dit plus haut que certaines races de levure de brasserie sont moins résistantes que d'autres et doivent être renouvelées plus souvent. Les levures de Carlsberg n^{os} 1 et 2 offrent un exemple frappant sous ce rapport.

Tandis que la levure n° 1 se maintenait suffisamment pure, en règle générale pendant 6 à 8 mois, la levure n° 2 ne résistait dans des conditions identiques que pendant 2 à 4 mois. Il va de soi que le danger d'infection est relativement grand pour les races faibles.

Pour cette raison, il y a nécessité de faire entrer dans la cave de fermentation à courts intervalles des quantités de levure de culture pure, aussi fortes que possible, afin de rem-

placer en peu de temps la levure ancienne plus ou moins infectée. D'après mes anciens essais, c'est déjà un grand travail de fournir deux fois par mois la levure de culture pure pour un hectolitre de moût. Mais au moment où j'ai pu constater l'insuffisance de ce moyen pour certaines races, j'ai éprouvé le désir d'aller plus loin, et je me suis mis en rapport avec M. Kühl, directeur technique de la brasserie à Alt-Carlsberg. En 1885, nous nous sommes mis ensemble à l'œuvre pour installer dans la cave de fermentation même un appareil pour la production continue en masses de levure absolument pure. Nous nous proposions de fournir à la brasserie de fortes quantités de levure tous les 10 jours.

Après quelques essais, le projet a pu être mis à exécution. L'honneur en revient principalement à M. Kühl.

L'appareil se compose de trois parties et de la tuyauterie nécessaire :

1 pompe à air et réservoir à air.
1 cylindre à moût, 1 cylindre à fermentation.

1. La pompe à air est actionnée par la machine à vapeur, et le réservoir à air est rempli d'air comprimé à 3-4 atmosphères.

2. Le cylindre à moût est stérilisé à l'aide de la vapeur chaude arrivant sous pression des conduites à vapeur de la brasserie, ensuite de quoi il est rempli d'air stérilisé. L'air arrive sous pression du réservoir, et il est stérilisé dans un filtre consistant en une capsule remplie de coton.

Le moût bouillant est amené du tuyau de décharge de la chaudière directement dans le cylindre. Le refroidissement s'opère par le ruissellement d'eau froide; la quantité d'air nécessaire à l'aération passe par le filtre.

3. Le cylindre de fermentation est stérilisé de la même façon que le cylindre à moût. Il a un filtre de la même construction que celui du cylindre à moût et un indicateur du niveau du liquide.

Sur ce cylindre est monté un tuyau pour le dégagement de l'acide carbonique, un agitateur pour mélanger la levure avec le moût et un petit tuyau pour introduire la levure et pour prendre des échantillons. On ne verse qu'un seule fois de la levure, et l'appareil fonctionne alors pendant un an ou plus si l'on veut. Relativement aux robinets il y a lieu de faire remarquer que le robinet de décharge du cylindre de fermentation est d'une construction particulière, de façon que le liquide même en entretient la propreté et qu'il ne peut y avoir d'infection venant du dehors.

Le moût passe par un tuyau du cylindre à moût dans le cylindre de fermentation. Aussitôt que son niveau approche du petit tuyau à levure on ferme le robinet jusqu'à ce que la levure soit introduite, après quoi l'on remplit le cylindre à hauteur de la marque placée à l'indicateur du niveau; on procède au mélange et on a alors 220 litres de moût stérilisé mis en fermentation avec de la levure absolument pure.

On soutire cette bière après environ dix jours, et pendant cette opération on laisse passer l'air par le filtre. Aussitôt qu'il se produit un peu de mousse, on arrête; on ajoute alors du moût, on agite et on prend 27 litres de ce mélange de moût et de levure. On ajoute de nouveau du moût, on agite et on prend encore 27 litres de ce mélange. La graduation de l'indicateur du niveau indique les quantités soutirées. Dans ces 54 litres soutirés on a de la levure-semence pour 8 hectolitres; le restant de levure dans le cylindre suffit pour mettre de nouveau 220 litres en fermentation, et on continue ainsi sans interruption.

Un cylindre de fermentation fournit donc par mois de la levure-semence absolument pure pour 24 hectolitres de moût. Si on veut aller plus loin, on peut soutirer la levure quatre fois au lieu de trois ou placer deux ou plusieurs cylindres de fermentation. A Alt-Carlsberg il y a deux cylindres en fonction, l'un pour la levure n° 1 et l'autre pour la levure n° 2.

Dans la manipulation, il faut veiller principalement à deux choses :

1° La vapeur doit être assez chaude pour produire une stérilisation réelle;

2° Pendant le refroidissement et le soutirage il doit y avoir dans le cylindre toujours une pression d'air stérilisé.

Si ces conditions sont remplies, il n'y a pas d'infection possible.

A la fin de 1886, M. Jacobsen jeune, à Neu-Carlsberg, a également introduit cet appareil dans sa brasserie.

M. l'inspecteur principal Henningsen, a fait quelques modifications et améliorations dans l'installation qui est faite dans un local au-dessus du sol. Plus tard, l'appareil a été placé à Tuborg, près Copenhague et dans la brasserie Trochgorny, à Moscou. Tous ces appareils ont été fournis par Jensen, à Copenhague. M. le directeur Feltmann, à Rotterdam, a fait faire dans cette dernière ville un appareil d'après le modèle de celui d'Alt-Carlsberg.

M. le directeur Kuhl enverra volontiers à ses collègues qui lui en feront la demande, des échantillons de ses levures nos 1 et 2.

J'espère que ces explications permettront à mes auditeurs de se faire une idée précise sur l'importance d'une levure de semence pure ainsi que sur la construction et l'emploi de l'appareil de culture; je me propose de publier plus tard une communication plus étendue à ce sujet.

(*Revue de la Brasserie et de la Malterie*, 17 *juillet* 1887.)

MÉTHODES NOUVELLES OU PERFECTIONNÉES POUR DÉTERMINER LES CORPS ORGANIQUES A L'AIDE DE LEUR OXYDATION

PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Par M. John-Henry Smith.

(*The Journal of the Society of chemical Industry*, février 1887.)

PREMIÈRE PARTIE.

L'emploi du permanganate de potasse comme réactif dans l'analyse qualitative et l'analyse quantitative fut reconnu depuis longtemps d'une grande utilité. La facilité avec laquelle s'effectue le dosage dans les analyses volumétriques, surtout dans le cas d'emploi de permanganate de potasse, la coloration bien accentuée que prennent les solutions titrées, même très étendues, en présence du moindre excès de ce réagent, — toutes ces raisons concourent à le faire adopter par les chimistes comme le moyen analytique le plus favori. Mais les meilleurs moyens ont toujours leurs défauts particuliers, et le permanganate de potasse n'en est pas exempt, pas plus qu'un autre.

Certaines restrictions nécessaires doivent toujours être apportées dans l'emploi de ce réactif. Bien des substances sur lesquelles il exerce une action oxydante ne peuvent être déterminées que qualitativément par l'oxydation, grâce à l'insuffisance de l'action ou à la formation des composés manganiques intermédiaires dont la nature est peu connue, mais généralement considérée comme très variable.

Aux substances de cette sorte appartiennent les corps organiques en général, et jusqu'ici l'acide oxalique est le seul de ces corps qui subisse l'oxydation complète par le permanganate de potasse dans des conditions ordinaires.

Je ne connais aucun autre corps organique qui ait été oxydé complètement par le permanganate dans des conditions qui permissent de déterminer même approximativement la quantité d'oxygène absorbée pendant la réaction. Plusieurs tentatives ont été faites, que je sache, dans cette voie, mais il a été trouvé que, même dans des conditions aussi favorables que possible, l'oxydation était toujours trop variable et peu complète pour qu'une méthode de dosage pût être basée sur la réaction. W. Lenz a réussi à

oxyder du sucre de raisin dans la proportion de 54 pour 100, et de la glycérine dans la proportion de 24 pour 100. Mais il constate que les résultats varient avec la quantité de solution de permanganate de potasse ajoutée initialement, toutes choses égales d'ailleurs. On est arrivé à la même conclusion quant à l'emploi de ce réactif pour le dosage de la matière organique dans l'eau potable.

J'ai étudié soigneusement la manière dont se comporte le permanganate de potasse au cours de sa réduction et m'ayant rendu compte des causes qui font varier les résultats de l'opération, j'ai réussi à les annihiler et à concevoir certaines méthodes généralement applicables au dosage des corps organiques.

Étant donné les grandes proportions dans lesquelles ceux-ci entrent dans l'industrie chimique, on ne saurait méconnaître la grande importance qu'ont les méthodes analytiques qui tendent à en rendre la détermination plus rapide et plus précise.

Je crois utile de faire ressortir les données expérimentales que j'avais obtenues au cours de mes recherches, en tant qu'elles servent de base aux méthodes analytiques en question.

Dosage direct avec le permanganate de potasse.

Aucuns résultats d'une valeur pratique n'ont été obtenus par le dosage des corps organiques à la manière usuelle. L'oxydation a été incomplète dans tous les cas, excepté dans le cas d'acide oxalique, et trop peu constante pour servir de base à une méthode pratique.

La principale valeur que possèdent ces expériences, c'est d'avoir confirmé les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs et démontré d'une façon plus concluante toute la fausseté de la méthode de dosage de la matière organique dans l'eau potable à l'aide du permanganate de potasse. Quelques résultats de ces expériences sont pourtant à noter ici.

En solutions alcalines, la dosage direct ne peut pas être effectué à aucune température, à cause de la formation de sels verts solubles d'acide manganique ou de composés de manganèse insolubles.

En solutions neutres, les corps organiques, à de rares exceptions, sont incapables de décolorer une seule goutte de solution de permanganate, même aux températures s'approchant de l'ébullition. Même l'acide oxalique n'est pas oxydé par le permanganate, étant exactement neutralisé. Mais le tannin offre une exception à cette règle. Il peut être titré jusqu'à 62 pour 100 de l'oxydation possible à 100°, sans que le manganèse se précipite. Mais la coloration jaune foncé que prend la solution rend impossible l'emploi de cette réaction pour la détermination quantitative. Les acides tartrique et citrique peuvent aussi être titrés jusqu'à un certain point en solutions bouillantes neutres : le premier jusqu'à 1 pour 100, le dernier jusqu'à 2.5 pour 100 de l'oxydation totale. Ceci est dû probablement à la légère solubilité dans les solutions exactement neutres du précipité manganique, ainsi que c'est le cas de MO^2.

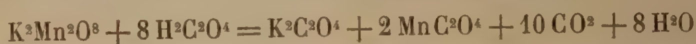
La manière dont les corps organiques dissous dans l'acide sulfurique, se comportent avec le permanganate de potasse, est très variable. Comme règle générale, l'oxydation à froid est tellement lente, qu'il faut attendre souvent plusieurs heures avant que chaque goutte de solution de permanganate se soit décolorée. L'acide oxalique même ne fait pas exception à cette règle. Avec l'acide citrique (qui peut être titré en solutions chaudes aussi rapidement que l'acide oxalique), 0 cent. cube 2 de permanganate de potasse normal (1 cent. cube = 0 gr. 01 Fe) mettent 20 minutes à se décolorer.

A mesure que la température s'élève, la rapidité de la décoloration augmente. Mais la plupart des corps, même à la température de l'ébullition, ne réduisent que très lentement les traces de permanganate, et dans tous les cas que j'avais observés — excepté dans le cas de l'acide oxalique — bien longtemps avant que l'oxydation soit complète, le dosage arrive à un point où il se forme un précipité brun de manganèse. Bien que je sois persuadé que dans cette réaction il existe un point théorique correspondant à l'apparition du précipité, je n'ai jamais observé des périodes suffisamment constantes

pour qu'une méthode ait pu être basée sur la réaction. La principale raison de cette irrégularité, c'est qu'à mesure que la réaction s'approche de ce point théorique, la formation du précipité devient plus facile et sa dissolution plus difficile, et deux gouttes de permanganate ajoutées à la fois ou un léger abaissement de température suffisent pour le produire là où les mêmes deux gouttes ajoutées l'une après l'autre, ou une température constante, auraient prévenu cette formation.

Avec le tannin, qui peut être titré avec une grande rapidité, le précipité se forme après que le dosage a atteint 66 pour 100 environ de l'oxydation totale possible, ce qui correspond à peu près à l'absorption de 16 atomes d'oxygène par molécule. Avec les acides tartrique et citrique, qui peuvent aussi être rapidement titrés à la température de l'ébullition, la formation du précipité a lieu quand 69 et 73 pour 100 d'oxygène nécessaire pour l'oxydation complète des acides respectifs ont été absorbés, ce qui correspond à l'absorption de 3 atomes 1/2 et 6 atomes 1/2 d'oxygène par molécule. Un précipité s'est formé avec l'acide formique après addition de 4 pour 100 de l'oxygène total nécessaire pour l'oxydation complète. Avec l'acide acétique, la glycérine, le sucre de canne, l'alcool, l'éther et grand nombre d'autres corps organiques, le précipité se forme par l'addition de quelques gouttes de solution de permanganate de potasse, après ébullition plus ou moins prolongée.

La quantité d'acide libre en présence dans la solution en opération n'exerce pas sur la rapidité de l'oxydation l'influence à laquelle on pourrait bien s'attendre. En effet, les acides oxalique, tartrique et citrique peuvent être titrés, à une température élevée, avec une facilité relative, en vertu de leur propre acidité, jusqu'au moment où celle-ci est neutralisée. C'est alors que l'oxydation s'arrête. L'équation :



$$K^2Mn^2O^8 + 8\,H^2C^2O^4 = K^2C^2O^4 + 2\,MnC^2O^4 + 10\,CO^2 + 8\,H^2O$$

représente le degré d'oxydation de l'acide oxalique au moment de sa neutralisation. On voit que les cinq huitièmes ou 62.5 pour 100 de l'oxydation totale se sont effectués à cette phase. Dans plusieurs expériences, l'oxydation a atteint 64 pour 100 avant que le manganèse soit précipité. L'excès a été dû probablement à la présence d'une trace d'acide dans le permanganate.

J'ai tenté d'élaborer une méthode pour déterminer l'acidité ou l'alcalinité du permanganate, en oxydant avec ce réactif jusqu'à 50 pour 100 environ une solution type d'acide oxalique et en déterminant l'acide libre restant en solution à l'aide d'une solution type de potasse caustique. J'ai échoué, le point où la potasse commence à attaquer l'oxalate manganeux ne pouvant être déterminé ni par le papier tournesol, ni par la phénolphtaléine, qu'on opère en solutions froides ou bouillantes.

Dans le dosage des acides tartrique et citrique, sans addition d'autre acide libre, trois cas peuvent se présenter : ou les groupes carboxyle eux-mêmes sont oxydés, ou une autre partie de l'acide est oxydée d'abord, les groupes COOH étant employés dans ce dernier cas pour neutraliser la potasse et le protoxyde de manganèse mis en liberté, ou enfin les deux modes d'oxydation peuvent avoir lieu l'un à côté de l'autre. L'équation ci-dessus représente le premier cas. Le second peut être représenté par l'équation :

$$K^2Mn^2O^8 + 3\,H^2C^2O^4 = K^2C^2O^4 + 2\,MnC^2O^4 + 3\,H^2O + O^5.$$

On voit que, dans ce cas, une acidité équivalente à 3 molécules d'acide oxalique suffit pour une oxydation qui exige 5 atomes d'oxygène, tandis que, dans le premier cas, il faut l'équivalent de 8 molécules d'acide. Chaque groupe carboxyle dans un acide organique équivaut, par conséquent, à une oxydation qui exige $\frac{5}{16}$ d'un atome d'oxygène dans le premier cas, et $\frac{5}{6}$ dans le second cas.

Étant donné que chaque molécule d'acide tartrique renferme deux groupes carboxyles et exige pour son oxydation 5 atomes de carbone, l'oxydation, suivant la première

équation, représenterait l'équivalent de $\frac{5}{16} \times \frac{2}{5} = 12.5$ pour 100 de l'oxydation totale possible, et, suivant la seconde équation, $\frac{5}{6} \times \frac{2}{5} = 33.3$ pour 100. En supposant que le corps tout entier est oxydé également, l'oxydation serait de $\frac{12.5 + 33.3 \times 4}{5} = 29.2$ pour 100 de l'oxydation totale.

Mais on a vu plus haut que, par le dosage direct, 69 pour 100 seulement de l'oxydation totale s'opèrent en présence d'un grand excès d'acide. Si on porte l'oxydation du groupe carboxyle dans le nombre de ces 69 pour 100, ce que l'on serait bien fondé de faire, l'oxydation effectuée se réduit à $\frac{12.5 \times 20 + 33.3 \times 49}{63} = 27.3$ pour 100. Par un dosage direct, une oxydation a été effectuée qui constituait 29.7 pour 100 de l'oxydation totale possible. En tenant compte de la petite quantité d'acide libre présent dans le permanganate de potasse et de la quantité d'acide tartrique (1 pour 100) capable d'être oxydée en solution neutre, le résultat pratique se trouve être identique avec le degré d'oxydation mentionné plus haut.

En effectuant les mêmes calculs pour l'acide citrique, nous avons $\frac{5}{16} \times \frac{3}{9} = 10.4$ pour 100 pour l'oxydation des groupes COOH seuls, $\frac{5}{6} \times \frac{3}{9} = 27.8$ pour 100 pour l'oxydation des autres portions de l'acide, et $\frac{10.4 \times 16.66 + 27.8 \times 56.34}{73} = 23.8$ pour 100 pour l'oxydation simultanée de ceux des radicaux qui sont capables d'être oxydés par le dosage direct. Dans une expérience, 14.5 pour 100 d'acide ont été oxydés avant que le manganèse soit précipité, ce qui prouve que les radicaux COOH s'oxydent, dans ce cas, plus rapidement que les autres parties de l'acide. En tenant compte de l'acidité du permanganate de potasse et déduction faite de 2 pour 100 d'acide capables d'être oxydés en solution neutre, il est bien douteux que l'oxydation porte sur autre chose que sur les groupes carboxyles.

Dans le titrage direct des acides oxalique, tartrique et citrique, j'ai toujours observé que la rapidité de l'oxydation augmentait à mesure que l'action se prolongeait. Les premières gouttes de permanganate de potasse se réduisent d'une façon excessivement lente, même en solutions chaudes. La raison de cette augmentation de rapidité, je la voyais dans la présence du sel manganeux formé pendant l'action, — sel manganeux qui possède, comme on va le voir dans la suite, le pouvoir de réduire le permanganate en accélérant de cette façon l'oxydation. Ce sel peut être regardé comme véhicule d'oxygène, de même que les chlorures ferrique, alluminique, etc., sont considérés comme véhicules de chlore, qu'ils transmettent aux corps organiques sans s'altérer eux-mêmes (1). En mettant à profit cette propriété du sel manganeux et en ajoutant une petite quantité de sulfate manganeux à la solution acidifiée, j'ai trouvé qu'il est possible de la titrer, au début, bien rapidement, même à froid.

Mais j'ai échoué dans l'application de cette méthode au dosage de ceux des corps organiques qui se sont trouvés mauvais réducteurs du permanganate. L'addition de sulfate manganeux aux solutions de ces corps ne rendait pas celles-ci plus faciles à doser, bien que le précipité manganique brun se fût formé beaucoup plus rapidement qu'en l'absence du sel manganeux.

Les expériences de dosage direct n'ayant pas abouti à une méthode pratique d'analyse, j'ai cherché à étudier l'action d'un excès de permanganate sur les solutions organiques. Mais avant d'aborder cette question, je me propose de donner quelques

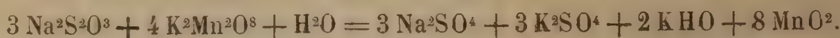
---

(1) Page, *Liebig's Annalen*, livr. 225, p. 196.

détails sur la nature du précipité de manganèse brun qui se forme toujours en présence d'un excès de $KMnO^4$ et qui se trouve aussi être le produit final du dosage direct des corps organiques.

Nature du précipité de manganèse.

Le degré d'oxydation du manganèse contenu dans le précipité manganique étant l'objet principal de mes recherches, je n'entrerai pas dans le détail de la composition de ce précipité. En étudiant l'action du permanganate de potasse sur le thiosulfate de soude en solutions neutres et alcalines, Lunge et l'auteur sont arrivés à la conclusion que le manganèse précipité se trouvait à l'état de peroxyde de manganèse. Ils se sont basés sur le fait que la quantité théorique de permanganate n'a pas été absorbée jusqu'à ce qu'un excès en ait été ajouté pour effectuer la réaction représentée par l'équation suivante :



$$3\,Na^2S^2O^3 + 4\,K^2Mn^2O^8 + H^2O = 3\,Na^2SO^4 + 3\,K^2SO^4 + 2\,KHO + 8\,MnO^2.$$

Morawski et Stingl (1) croient que le précipité a pour formule $KH^3Mn^4O^{10}$.

Hönig et Zatrek (2) lui attribuent la constitution $KH^3Mn^8O^8$, dans le cas de l'oxydation du thiosulfate de soude en solution alcaline.

Glaser (3) constate que, dans les conditions indiquées plus haut, le carbonate de potasse entre dans la composition du précipité, et confirme la formule de Morawski.

En répondant à Glaser, Hönig et Zatrek (4) demandent si le précipité en question peut, en général, être représenté par une formule constante, et font observer que, pas plus que d'autres chimistes, ils n'ont réussi à effectuer l'analyse du précipité, vu qu'il s'altère pendant le lavage en retenant des matières étrangères.

Bien qu'il y ait divergence d'opinions quant à la nature du précipité, tous les auteurs s'accordent à reconnaître que le manganèse s'y trouve à l'état de MnO^2.

Tel n'est pas pourtant l'avis de Jones (5), qui, après avoir étudié l'action de l'hydrogène, de l'ammoniaque, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du chlorure de manganèse sur le permanganate de potasse, reconnaît que, dans chaque cas, le manganèse précipité se trouve à l'état de Mn^2O^3, et jamais à l'état de MnO^2.

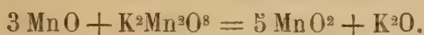
Mais Jones opère toutes les analyses en pesant le précipité desséché au bain-marie ou sur de l'acide sulfurique, en le réduisant par l'hydrogène ou calcinant à l'air, et en pesant encore une fois. Il suppose évidemment que le précipité est un oxyde de manganèse hydraté pur et ne semble pas l'avoir analysé pour des matières étrangères. Le tant pour cent de manganèse qu'il trouve dans le précipité desséché au bain-marie s'approche de 62.5, ce qui correspond à la formule $Mn^2O^3 + H^2O$. Mais le tant pour cent de manganèse contenu dans MnO^2, étant de 62.3, ne serait-il pas plutôt probable que Jones avait affaire au peroxyde impur ? Il est vrai qu'en déterminant l'eau dans le précipité desséché, Jones a trouvé, dans deux cas, que le résultat de la détermination concordait avec la formule de l'hydrate ci-dessus. Mais, d'autre part, la perte de poids serait la même si le précipité était composé de MnO^2, et la chaleur employée suffit amplement pour le réduire en Mn^3O^4.

Christensen (6) a démontré que Mn^2O^3 pur est attaqué par l'acide nitrique ou sulfurique dilué de façon à ce que *précisément* la moitié du manganate passe en solution, et l'autre moitié reste à l'état de MnO^2 insoluble. Ce fait infirme entièrement les conclusions de Jones quant à la nature du précipité qui se forme dans les solutions acides. Bien que je n'aie pas fait de recherches spéciales sur la composition du précipité, des résultats

(1) *Berichte*, *t.* 11, p. 1933.
(2) *Berichte*, t. 16, p. 2660.
(3) *Monatschr. für Chemie*, t. 6, p. 329.
(4) *Ibid.*, t. 7. p. 48.
(5) *Journ. of the chem. Soc.*, 1878, p. 95.
(6) *Journ. für praktische chemie* [2], vol. 28.

incidentels de mes expériences confirment l'observation faite par d'autres auteurs sur la propriété qu'il possède, au moins dans certaines conditions, de retenir les éléments des solutions dans lesquelles il se forme, et ceci non seulement dans les solutions neutres ou alcalines, mais encore dans les solutions acides. Mais quant au degré d'oxydation du précipité de manganèse, j'ai eu l'occasion de le bien étudier, et je vais citer quelques expériences qui sont de nature à réfuter directement les conclusions de Jones, bien que les expériences qui seront décrites plus tard fournissent une foule de preuves indirectes en faveur de l'existence du manganèse à l'état de MnO^2.

Cinq solutions séparées, contenant chacune 50 centimètres cubes de solution d'acide oxalique additionnés d'une quantité égale d'acide sulfurique étendu, ont été titrées avec du permanganate de potasse à la manière ordinaire. A la première solution, un surplus de permanganate a été ajouté constituant exactement les deux tiers de la quantité de permanganate nécessaire pour le dosage exact. La seconde solution a été exactement neutralisée par la soude caustique et additionnée de même excès de permanganate. La troisième, la quatrième et la cinquième solutions ont été rendues toutes franchement et également alcalines à l'aide de NaHO (3[e] solution), K^2CO^3 (4[e] solution), et $KHCO^3$ (5[e] solution), et additionnées immédiatement de même excès de permanganate que les solutions 1 et 2. Toutes les cinq solutions, diluées à 250 centimètres cubes, ont été chauffées au bain-marie pendant deux heures environ et abandonnées au repos. On voit que la quantité de $KMnO^4$ ajoutée suffisait justement pour répondre à l'équation :



$$3\,MnO + K^2Mn^2O^8 = 5\,MnO^2 + K^2O.$$

La quantité de permanganate réduit pouvait être regardée comme la mesure exacte de MnO oxydé.

Il s'est trouvé qu'après ce traitement la solution neutre est devenue à peu près incolore, en démontrant par là que le protoxyde de manganèse s'était oxydé tout entier et le permanganate réduit en peroxyde de manganèse.

Les quatre autres solutions étaient encore colorées. Les précipités séparés, elles ont été décantées soigneusement, les solutions alcalines acidifiées par l'acide sulfurique, et toutes titrées avec une solution type de sulfate ferreux. Voici les résultats obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	1.	2.	3.	4.	5.
Etat de la solution	H^2SO^4	Neutre	NaHO	K^2CO^3	$KHCO^3$
Tant pour 100 de $KMnO^4$ réduit	99.85	100	96.0	96.8	97.0

Si Mn^2O^3 avait été précipité, 37.5 pour 100 seulement de permanganate auraient pu être réduits, comme le font voir les équations suivantes :

$$3 \text{ fois } K^2Mn^2O^8 + 8\,MnO = 5\,Mn^2O^3 + K^2O.$$

$$8 \text{ fois } K^2Mn^2O^8 + 3\,MnO = 5\,MnO^2 + K^2O.$$

Le fait que la réduction n'a pas été aussi complète dans les solutions alcalines que dans les solutions acides pourrait être dû en partie à une légère oxydation du précipité par l'air atmosphérique, antérieure à l'addition du permanganate.

Jones affirme que, quand même le peroxyde de manganèse eût été précipité, il se serait réduit immédiatement en oxyde manganique Mn^2O^3, avec mise en liberté d'oxygène. Quant à la question de la mise en liberté d'oxygène, j'y reviendrai dans une autre partie de mon travail. A cette place, il suffit de faire remarquer que, dans le cas de la solution neutre et des solutions alcalines mentionnées plus haut, aucune mise en liberté

d'oxygène n'a été observée, tandis que, dans la solution acide, la perte en a été tellement petite qu'il n'est pas nécessaire d'en tenir compte. Dans une autre expérience avec une solution acide (n° 6), 98.5 pour 100 de permanganate ont été réduits. On voit que le permanganate est capable d'oxyder à peu près complètement $MnSO^4$ en MnO^2, que les deux corps se trouvent en quantités théoriques ou non et que la solution soit acide, neutre ou alcaline. Je parlerai plus tard de l'application de ces résultats au dosage du manganèse dans un sel manganeux.

Il est à remarquer que, bien que tous les précipités continssent du manganèse à l'état de peroxyde, ils avaient un aspect différent, ce qui conduit à la conclusion que leur composition variait aussi. Le précipité formé dans la solution neutre était très volumineux et coloré en brun; ceux formés dans la solution rendue alcaline par le carbonate de potasse et dans la solution acidifiée par l'acide sulfurique étaient très peu volumineux, tandis que, dans les autres solutions, les précipités étaient modérément volumineux. Le précipité formé dans la solution acide était tout à fait noir. Dans les autres solutions, ils étaient plus ou moins bruns.

Il n'est pas encore prouvé que dans les précipités formés avec une quantité insuffisante de permanganate de potasse, le manganèse se trouve à l'état de peroxyde. Afin de confirmer l'expérience de Christensen mentionnée plus haut, 50 centimètres cubes de solution acidifiée d'acide oxalique ont été exactement titrés avec $KMnO^4$ et additionnés d'un excès de permanganate équivalant à 83.3 pour 100 de la quantité totale nécessaire pour convertir le sel de manganèse tout entier en MnO^2, c'est-à-dire 45.8 pour 100 de permanganate en plus que la quantité qui est nécessaire, suivant Jones, pour convertir le sel en Mn^2O^3. Après quelques minutes d'échauffement, la solution est devenue presque incolore. Filtrée et additionnée de K^2CO^3, elle a formé un précipité considérable de $MnCO^3$, ce qui prouve que le protoxyde de manganèse a été oxydé en MnO^2, et non pas en Mn^2O^3.

La même expérience a été effectuée avec une solution presque neutralisée avant l'addition de l'excès de permanganate, mais suffisamment acide encore pour prévenir la précipitation de MnH^2O^2. Avec la soude caustique, la portion filtrée a donné un léger précipité qui se colorait en brun, mais il était évident qu'une portion d'hydrate manganeux s'est précipitée avec le peroxyde de manganèse. Maintenant, si l'oxyde manganeux s'était combiné au peroxyde pour former l'oxyde manganique, on pourrait s'attendre à ce qu'il s'oxydât, étant exposé à l'air atmosphérique. Pour me rendre compte si cette combinaison existait réellement, j'ai abandonné le précipité sur le filtre pendant deux heures, à l'air. Au bout de ce temps, le précipité a été dissous dans 50 centimètres cubes de solution type de sulfate ferreux et titré avec une solution de permanganate de potasse (expérience n° 7). J'ai trouvé que 2.1 pour 100 de permanganate originel ont été oxydés en plus. Si l'oxyde manganique était un corps stable en solutions neutres, comment pourrait-il s'être oxydé à l'air, et surtout en présence d'un grand excès de peroxyde manganique?

Il est généralement admis que l'hydrate manganeux s'oxyde dans l'air humide en $Mn^2O^2(OH)^2$. Mais il ressort de mes expériences qu'à l'état humide il s'oxyde par l'oxygène atmosphérique toujours en peroxyde, qu'il se trouve en solution neutre ou alcaline, et je suis porté à accepter, avec Hermann (1) et Rose (2), que l'ainsi nommé « sesquioxyde de manganèse » n'a pas, au moins à l'état humide, la même constitution que le sesquioxyde de fer, et est plutôt un mélange de MnO et MnO^2.

Dans des expériences analogues avec celles qui viennent d'être mentionnées, mais avec des solutions rendues alcalines à l'aide de la soude caustique, les résultats suivants ont été obtenus. Dans chaque cas, le précipité a été exposé sur le filtre à l'air pendant deux heures avant d'être dissous.

() *Journ. für praktische chemie* t. 43, p. 50.
(2) *Pogg. Ann.*, t. 121, p. 318.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	8.	9.	10.	11.
Permanganate ajouté, en tant pour 100 de la quantité nécessaire pour l'oxydation complète..................	33.3	50 0	66.6	83.3
Tant pour 100 de permanganate originel oxydé par l'atmosphère..	3.9	6.9	4.2	3.3

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, un excès de 37.5 pour 100 de permanganate suffirait pour transformer l'acide manganeux tout entier en oxyde manganique. En fait, la tendance à l'oxydation n'est pas plus grande dans le cas où une moindre quantité de permanganate est ajoutée, que dans le cas où cette proportion est de beaucoup dépassée. Bien que le permanganate ait été ajouté aux solutions aussi rapidement que possible, on pourrait peut-être objecter que l'oxydation mentionnée plus haut s'est effectuée dans l'espace de temps compris entre l'addition de l'alcali et l'addition du permanganate. Pour ôter tout doute à ce sujet, les expériences ont été modifiées comme il suit :

A la place de la solution titrée d'acide oxalique, 25 centimètres cubes d'une solution le $MnSO^4$ pur ont été employés, dont la force avait été déterminée exactement. Cette solution a été amenée, à l'aide d'une pipette, au fond du ballon qui contenait la solution chaude de soude caustique additionnée au préalable d'une quantité due de permanganate. Dans ces conditions, l'action du permanganate doit précéder celle de l'atmosphère.

Comme dans les cas précédents, les solutions se sont décolorées après quelques minutes d'échauffement. Les précipités ont été abandonnés sur les filtres, sans être lavés, pendant sept heures :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	12.	13.	14.	15.	16.	17. (Solution neutre.)
Permanganate ajouté, en tant pour 100 de la quantité nécessaire pour l'oxydation complète.......	0.0	25.0	50.0	75.0	87.5	50.0
Tant pour 100 de permanganate originel oxydé par l'atmosphère............................	11.8	5.1	3.3	1.8	1.3	0.0

Les nombres ci-dessus conviennent plutôt à un mélange d'oxyde manganeux et de peroxyde de manganèse qu'à l'oxyde manganique Mn^2O^3. L'oxydation ne va pas avec violence jusqu'à ce que 37.5 pour 100 de l'hydrate se soient oxydés, et ne disparaît pas ensuite subitement ou, au moins, ne diminue pas, comme on pourrait s'y attendre, si $Mn^2O^2(HO)^2$ était une combinaison chimique définie.

L'expérience 17 a été effectuée dans ces conditions modifiées avec une solution neutre. Le peroxyde précipité correspondait exactement au permanganate oxydé et, par conséquent, une oxydation due à l'oxygène atmosphérique n'a pas eu lieu. La portion filtrée était légèrement acide, grâce à la mise en liberté de l'acide sulfurique, suivant l'équation :

$$3\,MnSO^4 + K^2Mn^2O^8 + H^2O = 5\,MnO^2 + K^2SO^4 + 2\,H^2SO^4.$$

Avec la soude caustique, elle a donné un précipité considérable d'hydrate manganeux.

Ces expériences réfutent complètement les résultats obtenus par Jones, en même temps qu'elles prouvent que le précipité brun contient le manganèse à l'état de peroxyde. Il en est de même du précipité qui constitue le produit final du dosage direct des corps organiques par le permanganate de potasse. Ce précipité peut résulter, soit de

l'action du sel manganeux formé dans la solution sur l'excès de permanganate ajouté à la fin de l'opération, soit de la réduction, par le corps organique lui-même, du permanganate de potasse en peroxyde de manganèse.

Comme on le sait, le permanganate de potasse est constamment employé dans les recherches organiques et a conduit à la découverte d'un grand nombre de corps. Mais, dans les opérations, on obtient toujours des produits impurs et en proportions variables qui dépendent de la quantité de réactif employée, de la température et des autres conditions. Ceci fait que, jusqu'à présent, le permanganate n'a pas été employé comme réactif qualitatif. Dans mes recherches, je suis arrivé à la conclusion qu'en employant un excès de permanganate, en variant les conditions de l'opération, on pourrait obtenir des combinaisons simples et définies, dont la composition fût facile à déterminer — qualitativement, par l'analyse ordinaire, et quantitativement par la détermination de l'oxygène absorbé pendant la réaction. J'ai pensé que non seulement cette méthode nous fournirait des moyens faciles et pratiques pour estimer les produits organiques commerciaux, mais elle nous conduirait encore à mieux approfondir la nature de quelques-uns de ces corps complexes, dont la constitution est absolument ignorée à présent, et augmenterait peut-être nos connaissances de ce cycle merveilleux des phénomènes d'oxydation et de réduction qui touchent de si près aux processus biologiques.

Ces idées m'ont été suggérées par l'étude de la façon dont les solutions de différents corps organiques se comportent avec un grand excès de permanganate de potasse, en variant les conditions-types de l'opération. Mes recherches ont porté surtout : 1° sur la détermination de l'oxygène fourni par un excès de peroxyde de manganèse dans une solution acide, dans une solution neutre et dans une solution alcaline; et 2° sur la détermination de l'oxygène fourni par un excès de permanganate de potasse dans les mêmes solutions. La quantité d'oxygène fournie par le permanganate et obtenue par la seconde détermination renferme celle de l'oxygène fournie par le peroxyde; la différence représente la quantité d'oxygène fournie par le permanganate pendant sa réduction en peroxyde et correspond nécessairement à des corps plus stables que ceux résultant de la réduction du peroxyde.

Oxydation par un grand excès de permanganate de potasse en solutions acides.

L'acide sulfurique est généralement considéré comme le seul acide qui puisse être employé pour le dosage avec le permanganate. La présence des acides chlorhydrique et azotique étant préjudiciable à l'opération, l'acide sulfurique employé par moi en a été à peu près exempt.

La température à laquelle s'opère l'oxydation exerce une grande influence sur la rapidité, mais non pas sur les produits de celle-ci. Quelques corps exigent une température plus élevée pour former le produit final de l'oxydation dans un temps donné. Mais il y a lieu de croire que *tous les corps* — au moins aux températures ordinaires — arrivent à ce degré d'oxydation dans un espace de temps plus ou moins long.

La solution de permanganate que j'avais employée et que je désigne sous le nom de solution *normale*, avait été composée de façon à ce que 1 centimètre cube valût 0 gr. 001 de fer métallique pur, ou 0 gr. 00143 d'oxygène. Je désigne aussi sous le nom de *normale* chaque solution organique ou autre solution oxydable qui exige l'oxygène tout entier mis en liberté par *son volume* de $KMnO^4$ normal (pendant la réduction de celui-ci en MnO), pour s'oxyder complètement en CO^2 et H^2O.

A 50 centimètres cubes de solution normale de corps organique, j'ajoutais 100 centimètres cubes de solution de $KMnO^4$. Il est à observer que cette quantité représente un excès de 20 pour 100 de permanganate, sur la quantité nécessaire pour l'oxydation complète du corps par la réduction de $KMnO^4$ en MnO^2. J'ajoutais ensuite 50 centimètres cubes de solution normale d'acide sulfurique (1 centimètre cube = 0 gr. 049). Je plaçais ordinairement le tout dans un ballon de 750 centimètres cubes, en ajoutant de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il devînt plein, et je chauffais pendant deux heures environ; mais

à présent j'emploie un ballon de 250 centimètres cubes et je trouve qu'un échauffement pendant une demi-heure suffit. Pour éviter les redites, je ferai remarquer de suite que toutes les solutions étaient mises en opération, conformément à la *formule normale :* 100 centimètres cubes $n KMnO^4$ (1) + 50 centimètres cubes de solution organique normale + 50 centimètres cubes $n H^2SO^4$ + 500 centimètres cubes d'eau distillée.

Le tableau suivant représente les résultats de ces expériences :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.
Volume total......	200	200	200	750	750	750	750	750	750	750
Durée de l'échauffement en heures...	2	2	2	1	2	2	2	1	1 1/2	2
Corps organique présent............	Acide oxalique	Acide tartrique	Acide citrique.	Acide oxalique	Acide oxalique	Acide tartrique	Acide citrique.	Tannin.	$FeSO^4$.	0
Oxydation obtenue, en tant pour 100 de l'oxydation totale possible.........	122	116	111	121 (10 c.c. H^2SO^4.)	119	118	117.5	111	101.8	2

Les résultats obtenus ont été en général par trop élevés, même en admettant une complète oxydation, ce qui indique une grande perte d'oxygène. Cette perte ne se modifie pas, en variant la concentration des solutions ou en diminuant la quantité d'acide libre (nº 21). Les résultats obtenus indiquent aussi que la perte excessive d'oxygène n'est pas due à l'action de l'acide sur le permanganate (nº 27) et ne se modifie pas sensiblement, en substituant du sulfate ferreux au corps organique (nº 26).

Les résultats suivants ont été obtenus dans des expériences parallèles, avec ou sans addition d'acide oxalique, et en variant la durée de l'échauffement :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	29.	30.	31.	32.	33.	34.
Corps réducteur ajouté........................	Acide oxalique	Nul.	Acide oxalique	Nul.	Acide oxalique	Nul.
Durée de l'échauffement en heures...............	1/4	1/4	1	1	3	3
Perte d'oxygène en centimètres cubes de $n KMnO^4$.	1.85	0.45	3.85	0.95	7.95	1.95

Ces expériences prouvent d'une façon concluante que, dans chaque cas, la perte augmente avec la durée de l'échauffement et est beaucoup plus grande dans les solutions réduites par un corps organique que dans les autres.

Dans des expériences avec de la glycérine et de l'acide formique, des résultats beaucoup plus concordants ont été obtenus en limitant la durée de l'échauffement à une demi-heure, savoir : 97 pour 100 (expérience nº 35 avec la glycérine) et 103 pour 100 (expérience nº 36 avec l'acide formique). Bien que ces résultats encourageassent à poursuivre cette recherche, il fallait porter tous les efforts sur l'élimination de l'erreur qui provient du dégagement de l'oxygène.

En me rappelant l'expérience dans laquelle le sulfate ferreux a été substitué au corps organique (nº 26), j'ai conçu l'idée que la perte excessive d'oxygène pourrait encore être due à la présence de MnO^2, mais que le sel ferrique possède la vertu de diminuer ou de prévenir cette action. Les expériences ont confirmé cette conception.

J'ai préparé du sulfate manganeux en titrant 50 centimètres cubes d'acide oxalique

(1) La lettre *n* désigne les solutions normales.

normal à la manière ordinaire. J'ai ajouté 50 centimètres cubes de solution normale de permanganate de potasse, porté le volume à 750 centimètres cubes, et chauffé la solution au bain-marie pendant une demi-heure. La perte d'oxygène a été égale à 9 centimètres cubes de $KMnO^4$. Une autre expérience, dans laquelle un équivalent de sulfate manganique cristallisé a été substitué au sulfate préparé comme il vient d'être décrit, a montré une perte d'oxygène correspondant à $9^{cc},5$ de permanganate normal.

50 centimètres cubes de solution de $nFeSO^4$, titrée et traitée de la même façon ont donné une perte d'oxygène $= 1^{cc},8$ de permanganate. Une expérience *à blanc* avec 100 centimètres cubes de permanganate et sans corps réducteur, a démontré une perte $= 2^{cc},4$ de permanganate. La seule différence qui existe entre l'expérience avec la solution de sulfate ferreux et l'expérience avec le sulfate manganeux, c'est que, dans la première, la solution renfermait en outre du sulfate manganeux, du sulfate ferrique. Pour préciser davantage l'action retardante qu'exerce ce dernier sur la mise en liberté de l'oxygène, une solution de sulfate ferrique pur a été préparé avec de l'acide sulfurique libre dont la quantité a été prise en considération, en réglant l'acidité totale de la solution.

Je désigne sous le nom de *normale* une solution de sulfate ferrique qui contient, à volumes égaux, la même quantité de fer métallique qu'une solution normale de sulfate ferreux.

Dans une expérience avec l'acide oxalique, avec addition de 40 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferrique et dans des conditions ordinaires d'ailleurs, une perte d'oxygène a été constatée équivalente à $1^{cc},85$ de permanganate normal. Les expériences précédentes sont réunies dans le tableau que voici :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	37.	38.	39.	40.	41.
Corps ajouté	Acide oxalique titré.	$MnSO^4$.	$FeSO^4$ titré.	Nul.	Acide oxalique + $Fe^2 3SO^4$.
Perte d'oxygène, en cent. cubes de $nKMnO^4$.	9.0	9.5	1.8	2.4	1.85

Pour déterminer l'action du sel ferrique sur le peroxyde de permanganèse seul, une expérience a été faite (n° 42) dans laquelle 50 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferreux, exactement titrée, ont été ajoutés à l'acide oxalique. Le sulfate manganeux a réduit le reste du permanganate, ayant décoloré en quelques minutes toute la solution. Aucune perte d'oxygène n'a été constatée. Ceci indique que la petite perte d'oxygène survenue en présence du sel ferrique n'était pas due au peroxyde de manganèse formé, et différait sur ce point de la grande perte d'oxygène ayant lieu en l'absence du sel ferrique.

Le tableau suivant montre l'influence qu'exerce le sel ferrique dans différentes conditions.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.
Corps réducteur ajouté.	Nul.	Acide oxalique + 33 c.c. $nMnSO^4$.	Acide oxalique + 50 $nFeSO^4$ titré.	Acide oxalique.	Nul.	Nul.	Nul.	Acide oxalique.	Acide oxalique.
$nFe^2 3SO^4$ ajouté, c. c.	40	40	40	40	40	0	0	Nul.	40
Durée de l'échauffement en heures	2	2	2	1/4	1/4	3	3	3	3
Perte d'oxygène en cent. cubes $nKMnO^4$	2.1	0.1	0.1	0.25	1.0	0.7	2.3	8.65	1.85

Par une solution normale de sulfate manganeux, je désigne une solution capable de réduire son volume de solution normale de permanganate de potasse. Il est facile de voir par les expériences ci-dessus que la première contient 3/2 fois autant de manganèse que la dernière.

Les expériences 44 et 45 confirment les résultats de l'expérience 42, en démontrant qu'il ne se produit pas de perte d'oxygène quand la totalité de permanganate est réduite en peroxyde de manganèse. Mais la présence du sel ferrique ne prévient pas la perte d'oxygène par le permanganate seul (nº 43) et semble même l'augmenter (nºs 48 et 49). Les expériences 46 et 47 montrent que la perte est moins grande en présence d'un corps réducteur, ce qui est indubitablement dû à la quantité beaucoup moins grande de permanganate (1/6 du permanganate total) qui se trouve dans la solution après la réduction par le corps organique.

On voit que l'action du sel ferrique revêt un double caractère : elle accélère l'opération en présence d'une grande quantité de permanganate et d'une petite quantité de peroxyde (nº 49) et la retarde en présence d'une grande quantité de peroxyde et d'une petite quantité de permanganate. La perte d'oxygène que nous tâchons surtout d'éviter, c'est celle qui se produit après l'oxydation complète du corps organique, c'est-à-dire, quand une quantité considérable de peroxyde formée se trouve en présence d'une petite quantité de permanganate. C'est sur ce point que se porte l'action du sel ferrique.

Dans des conditions ainsi modifiées, différents corps organiques ont été soumis à l'oxydation, et les résultats obtenus, indiqués dans le tableau ci-après, ont été beaucoup plus favorables que ceux obtenus par l'oxydation dans les conditions ordinaires. La durée de l'échauffement a été de 2 heures 1/2 dans chaque cas et 20 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferrique ont été ajoutés à la solution. Toutes les autres conditions ont été les mêmes que d'ordinaire.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	52.	53.	54.	55.
Corps ajouté	Acide formique.	Glycérine.	Tannin.	Sucre de canne.
Oxydation obtenue, en tant pour 100 de l'oxydation totale possible	106.2	99	93.2	85.8

Par un volume total de 200 centimètres cubes et par l'échauffement de la solution pendant une demi-heure, les nombres suivants ont été obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.
Corps ajouté	Glycérine.	Tannin.	Sucre.	Acide citrique.	Acide tartrique.	Alcool.	Acide acétique.
Oxydation obtenue, en tant pour 100 de l'oxydation totale possible	97	91.8	83.2	99.6	99.8	34	0.5

Dans une expérience parallèle (63) avec du sucre de canne, les 100 centimètres cubes de permanganate ont été ajoutés à cinq intervalles égaux et par portions égales, pour éviter de cette façon la présence d'un excès de permanganate. L'oxydation a été de 80 pour 100. La différence entre les résultats de ces deux expériences était probablement due à la perte d'oxygène résultant de l'action de l'acide sur le permanganate libre. L'alcool s'est oxydé en acide acétique, comme le dénotait l'odeur de celui-ci. L'acide acétique lui-même ne s'oxyde pas (62), l'oxydation observée (0.5 pour 100) étant due

probablement, déduction faite de la perte calculée d'oxygène, à la présence dans l'acide des substances étrangères.

Les résultats de ces expériences n'ont pas été pourtant aussi exacts que je l'espérais. Dans ces expériences, l'erreur provenant de la mise en liberté de l'oxygène n'a pas été prise en considération, excepté dans l'expérience avec l'acide acétique, et, en fait, il serait bien difficile de le faire. Bien que nous sachions la quantité de permanganate existant avant et après la réduction, nous ne savons pas le moment où l'oxydation devient complète. Même en admettant que ce moment puisse être déterminé, reste encore à savoir si, en général, le dégagement d'oxygène a lieu avant l'accomplissement de l'oxydation. Deux expériences parallèles, sans addition de corps réducteur et avec 100 (expérience nº 63) et 20 (expérience nº 64) centimètres cubes $n KMnO^4$, ont donné une perte d'oxygène correspondant à 4.8 pour 100 de permanganate et à 0.9 pour 100. Si on suppose maintenant que la perte n'a pas lieu avant que le corps soit arrivé à la phase finale de sa réduction, et que cette phase survient après un quart d'heure d'échauffement — deux suppositions qui ne sont pas improbables — la perte devrait à peine avoir dépassé 0.5 pour 100, excepté dans le cas de l'alcool où l'oxydation est si incomplète.

Une autre source d'erreur possible, ç'a été l'impureté des corps sous examen. Bien qu'ils aient été obtenus de la manière ordinaire comme produits chimiquement purs (à l'exception du sucre, qui était un produit commercial), leur pureté absolue a été douteuse dans bien des cas. Sauf la dessiccation au bain-marie et la détermination de leur acidité ou de leur pesanteur spécifique, les corps n'ont pas été soumis à une analyse systématique.

J'ai tenté d'améliorer la méthode à ce point de vue, et, dans ce but, j'ai entrepris une série d'expériences dont je vais maintenant donner la description. C'est à cette époque que j'ai décidé, afin d'utiliser mon temps aussi bien que possible, de réduire le volume total de la solution à 250 centimètres cubes et la durée de l'échauffement à une demi-heure, sauf dans les cas où une période de temps plus prolongée était nécessaire pour assurer une plus grande exactitude de la détermination des petites différences d'erreurs résultant de l'opération dans différentes conditions.

Au cours de ces recherches, j'ai eu souvent l'occasion de me convaincre combien de circonspection il faut apporter dans les conclusions qu'on tire des expériences, quelque soignées que puissent être celles-ci. On a vu plus haut qu'en l'absence des sels ferriques, l'acide sulfurique exerce une légère action sur le permanganate, en causant une petite perte d'oxygène. En ajoutant du sulfate manganeux ou un corps organique capable de réduire *incomplètement* le permanganate en MnO^2, on trouve une augmentation considérable de la quantité d'oxygène dégagée, bien que l'action de l'acide sur le permanganate doive nécessairement avoir été considérablement réduite. Il semblait très naturel d'en inférer que l'augmentation du dégagement d'oxygène était due à l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse formé. C'est au point de vue de cette hypothèse que j'avais fait toutes les expériences mentionnées plus haut. Ces expériences étant strictement comparatives, leur valeur n'a pas été atteinte par ce fait que l'hypothèse a été trouvée postérieurement inexacte. J'ai trouvé, en effet, que la perte d'oxygène due à l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde est absolument nulle dans les conditions précisées plus haut.

En vue de déterminer la perte due à cette action, 50 centimètres cubes $n C^2H^2O^4$ ont été additionnés d'une quantité de permanganate exactement suffisante pour réduire la totalité de manganèse à l'état de MnO^2, et puis 50 centimètres cubes $n H^2SO^4$ y ont été ajoutés. *Aucun sel ferrique n'a été employé.* Le volume de la solution a été mis à 250 centimètres cubes et la solution chauffée pendant une heure. Après l'échauffement, la solution était très faiblement colorée. Cette expérience (nº 65) a donné une perte d'oxygène = 1 cent. cube 35 de permanganate *seulement.*

Plus étonnant encore a été le résultat d'une expérience analogue (nº 66), dans laquelle l'échauffement a été prolongé à 4 heures et demie. Au bout de ce temps, le dégagement d'oxygène n'a pas été plus grand que dans le cas précédent, c'est-à-dire qu'il corres-

pondait à 1 cent. cube 35 de permanganate. Étant donné les résultats des expériences antérieures avec 100 centimètres cubes $KMnO^4$ et 50 centimètres cubes d'acide oxalique, la seule conclusion qui puisse être formée, c'est que la présence *simultanée* du permanganate et du peroxyde est nécessaire pour que le dégagement excessif d'oxygène, si fréquemment observé, ait lieu. Des expériences, instituées dans le but de vérifier cette conclusion, la confirmèrent complètement.

A 50 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide oxalique, on a ajouté la moitié de la quantité de permanganate qui est nécessaire pour que le manganèse présent se trouve, à la fin de l'opération, à l'état de peroxyde de manganèse (n° 67). Aucune perte d'oxygène n'a eu lieu. Une expérience parallèle (n° 68), avec des proportions usuelles de permanganate et d'acide oxalique, a indiqué une perte d'oxygène $= 4^{cc},4\, n\, KMnO^4$. Ces résultats ont une très grande importance et m'ont suggéré une méthode d'analyse dont je parlerai plus tard.

Jones fait grand cas de la mise en liberté de l'oxygène pendant l'oxydation par le permanganate. Il constate que cette mise en liberté a lieu dans toutes les conditions qu'on puisse imaginer, et en attribue la cause à la tendance que manifeste le permanganate à former de l'oxyde manganique Mn^2O^3. Jones considère le dernier comme le seul oxyde de manganèse stable et comme le produit final de l'oxydation du permanganate dans tous les cas. Il trouve aussi que le peroxyde de manganèse agit de même que le permanganate de potasse, ce qui serait de nature à révoquer en doute l'exactitude de la méthode proposée par Frésénius et Will pour estimer ce minéral, en se basant sur la quantité d'oxygène qu'il dégage pendant la réaction.

Mes expériences jettent une nouvelle lumière sur quelques-uns des résultats obtenus par Jones au sujet de la mise en liberté de l'oxygène, en même temps qu'elles réfutent toutes les objections qui pourraient être formulées contre la méthode ci-dessus mentionnée, si l'assertion de Jones était bien fondée. Elles prouvent encore que le peroxyde est réellement la combinaison oxygénée de manganèse stable dans toutes les solutions. C'est précisément cette circonstance qui fait prévoir que l'oxygène est mis en liberté par l'excès de permanganate, comme le montrent d'une façon frappante les expériences suivantes :

Volume total = 250 centimètres cubes; acide libre $= n\, H^2SO^4$;
corps réducteur = 50 centimètres cubes $n\, C^2H^2O^4$.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	69.	70.	71.	72.	73.	74.
$KMnO^4$ libre après la réduction par l'acide oxalique .... c. c.	15.65	32.3	82.3	15.65	49	99
Durée de l'échauffement .... heures.	1/2	1/2	1/2	3	3	3
Perte d'oxygène en c. c. $n\, KMnO^4$	4.1	6.45	10.55	9.4	25.65	46.8

Il est à remarquer que, dans les trois premières expériences, dans lesquelles la durée de l'échauffement a été d'une demi-heure, la perte d'oxygène croît en raison directe du carré des quantités employées de permanganate, ce qui peut nous donner une idée de la rapidité de la réduction. Dans les trois dernières expériences, la réduction du permanganate a été plus ou moins complète et peut être représentée par l'équation :

$$K^2Mn^2O^8 + n\, MnO^2 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + n\, MnO^2 + 2\, MnO^2 + H^2O + O^3.$$

On voit qu'en présence du peroxyde de manganèse déjà formé, la perte d'oxygène $= \frac{3}{5}$ de la quantité totale d'oxygène qui peut être fournie par le permanganate. Ceci étant donné, on trouve que la réduction a été complète dans l'expérience 72, ce qui s'est

traduit par une décoloration de la solution après l'échauffement. Dans les expériences 73 et 74, 87.2 et 78.3 pour 100 de la réduction totale ont été effectués, résultat qui est représenté par l'équation ci-dessus.

Des expériences comparatives, sans corps réducteur, ont donné les résultats que voici :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	75.	76.	77.	78.
$n KMnO^4$ ajouté ... c. c.	25	100	25	100
Durée de l'échauffement ... heures.	1/2	1/2	2	2
$n KMnO^4$ perdu ... c. c.	0.2	0.5	0.4	1.05

De ces expériences, on ne saurait tirer une conclusion nette quant à la rapidité de la réduction du permanganate, bien que celle-ci semble augmenter en raison directe du carré des quantités de permanganate en solution.

Non seulement la perte d'oxygène est trop petite pour entrer en ligne de compte, mais encore, si je ne me trompe pas, elle n'aurait point eu lieu si le permanganate employé avait été exempt de toute impureté et si des traces de corps réducteurs n'avaient été introduites dans la solution par d'autres voies.

En admettant la présence d'un agent réducteur quelconque dans la solution — même que ce soit, par exemple, 0.1 pour 100 de sel manganeux qui souille le permanganate — on se trouve déjà en présence des conditions qui donnent lieu à la réaction exprimée par l'équation indiquée plus haut.

Des expériences analogues ont été faites avec addition de 20 centimètres cubes $n Fe^2 3SO^4$. En employant 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal, les résultats suivants ont été obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	79.	80.	81.	82.	83.
Durée de l'échauffement ... heures.	1/2	1/2	1/2	2	2
$KMnO^4$ libre après la réduction ... c. c.	25	50	75	25	75
$n KMnO^4$ perdu ... c. c.	0.8	1.0	1.3	3.45	8.95

Ces expériences montrent que la perte d'oxygène n'est que de 15 pour 100 environ de ce qu'elle avait été sans l'addition de sel ferrique, et qu'elle augmente plutôt avec la proportion de permanganate libre, qu'en raison du carré des quantités de celui-ci qui se trouvent dans la solution.

Au moins, il en est ainsi dans les cas de l'échauffement prolongé qui donne naturellement des résultats plus exacts.

Avec le sulfate ferrique, mais en l'absence du corps réducteur, les expériences ont donné les résultats que voici :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	84.	85.	86.	87.	88.
$n KMnO^4$ ajouté ... c. c.	25	50	75	25	75
Durée de l'échauffement ... heures.	1/2	1/2	1/2	2	2
Perte d'oxygène en centimètres cubes $n KMnO^4$ ...	0.15	0.6	1.6	1.9	8.2

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, le sel ferrique augmente considérablement la perte en l'absence du peroxyde de manganèse, et, dans ce cas, la perte croît dans une *proportion plus grande* que ne croît la quantité de permanganate. Dans celles des expériences ci-dessus, dans lesquelles la durée de l'échauffement a été d'une demi-heure, cette proportion correspond à peu près au carré de la quantité de permanganate.

L'influence qu'exerce le sel ferrique semble bien étrange, étant donné que, dans un cas, elle accélère, dans un autre, elle retarde l'action de l'acide sur le permanganate. En l'absence du sel ferrique, la perte augmente avec l'augmentation de la quantité de permanganate et diminue avec l'augmentation de la quantité de peroxyde. D'où deux problèmes à résoudre :

1° La cause de l'action retardante du sel ferrique en présence d'un excès de peroxyde;

2° La cause de son action accélérante en présence d'un excès de permanganate.

La seule explication qui me semble plausible de ces phénomènes, c'est qu'en réalité le sel ferrique accélère l'action de l'acide; mais il a la vertu de neutraliser l'action du peroxyde de manganèse dès qu'un certain excès de celui-ci s'est formé. Mais cette action du peroxyde de manganèse, le sulfate ferrique ne la neutralise pas complètement, car en comparant les expériences n^{os} 79 à 83 et n^{os} 84 à 88, on trouve que la même quantité de permanganate éprouve une plus grande perte en présence du peroxyde, au moins jusqu'à un certain point.

Afin de déterminer si le fer se précipite avec le peroxyde de manganèse, une certaine quantité de permanganate a été complètement réduite par une solution de sulfate manganeux en présence du sulfate ferrique, la solution a été filtrée, et le précipité bien lavé et dissous dans l'acide oxalique. Une portion de la solution a été traitée par un excès d'ammoniaque et a laissé déposer une quantité considérable d'hydrate ferrique. L'autre portion a été acidifiée par l'acide chlorhydrique et additionnée de chlorure de baryum, mais aucun précipité ne s'est formé. Il en résulte que le fer est précipité avec le peroxyde de manganèse à l'état d'oxyde ferrique, et non de sulfate.

Il a paru intéressant d'établir si d'autres sels possèdent la même propriété de neutraliser l'action du peroxyde de manganèse. Les sels indiqués dans le tableau ci-après ont été essayés étant ajoutés dans une proportion équivalente à 25 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferrique. La quantité de permanganate a été augmentée à 108^{cc},4, et après la réduction il en restait à l'état libre 25 centimètres cubes. La réduction a été effectuée dans chaque cas par 50 centimètres cubes d'acide oxalique.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	89.	90.	91.	92.	93.	94.	95.	96.	97.
Sel ajouté	—	$Fe^2 3SO^4$	$MgSO^4$.	$ZnSO^4$.	$Al^2 3SO^4$.	$Cr^2 3SO^4$.	$K^2Cr^2O^7$.	$NiSO^4$.	$CoSO^4$.
nKMnO^4....... c. c.	13.0	2.55	12.3	11.9	9.25	0	8.3	9.1	5.55

L'action singulière du sulfate chromique est facile à expliquer : Dans les conditions où l'expérience a lieu, le chrome lui-même est oxydé par le permanganate en trioxyde de chrome. La solution est devenue incolore en montrant par là que le permanganate a été complètement réduit et, ainsi que je l'ai mentionné plus haut, aucune perte d'oxygène n'a lieu dans ces conditions.

En titrant la solution additionnée de $K^2Cr^2O^7$, on a aussi pris en considération la quantité de sulfate ferreux qu'elle est capable d'oxyder.

Comme résultat indirect de l'expérience n° 94, on trouve que le permanganate est un agent oxydant beaucoup plus énergique que l'acide chromique en solution. Ceci a été confirmé par d'autres expériences dans lesquelles le chromate de potasse a été employé

à la place du permanganate. Les résultats s'approchent de ceux des expériences nos 52 à 55, bien que le sel ferrique n'ait pas été ajouté.

La perte d'oxygène par l'acide chromique a été nulle (n° 102).

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	98.	99.	100.	101.	102.
Corps ajouté	Acide formique.	Glycérine.	Tannin.	Sucre de canne.	Nul.
Oxydation pour 100	7.0	14.0	51.8	12.4	0
Oxydation par $KMnO^4$ pour 100	106.2	99.0	98.2	85.8	0

En revenant aux expériences avec les différents sels, on voit que les sels de manganèse et de zinc n'exercent aucune action, tandis que l'action des autres sels est toujours inférieure à celle du sel ferrique. Les sels de chrome, de nickel et de cobalt présentent l'inconvénient particulier de colorer eux-mêmes la solution. Le sulfate de cobalt, dont l'action s'approche le plus de celle du sulfate ferrique, a été employé aussi en double quantité sans donner de meilleurs résultats. Dans cette expérience (n° 103), 5 c. c. 3 de permanganate ont été perdus. Avec des quantités égales de deux sels, la perte a été de 3 c. c. 05 (expérience n° 104).

Il a fallu ensuite déterminer la meilleure quantité de sulfate ferrique à ajouter à la solution. Dans les expériences qui précèdent, j'avais réduit cette quantité à 20 centimètres cubes de solution normale, en raison de l'action qu'elle exerce sur le permanganate, et surtout parce que j'avais trouvé que cette quantité était à peu près aussi efficace que les 40 centimètres cubes de solution normale employés primitivement pour prévenir l'action du peroxyde de manganèse. Des expériences plus approfondies ont fait ressortir l'avantage qu'offre l'emploi des quantités plus considérables de sel ferrique. Le tableau suivant donne les résultats moyens de ces expériences. A 50 centimètres cubes de solution normale d'acide oxalique, une quantité de permanganate a été ajoutée assez considérable pour laisser 25 centimètres cubes de permanganate libre après la réduction en MnO^2. L'acide *libre* présent dans la solution a été toujours égal à 50 centimètres cubes de solution normale d'acide sulfurique. La durée de l'échauffement a été de deux heures.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	105.	106.	107.	108.	109.	110.	111.	112.	113.	114.	115.	116.	117.	118.	119.
$n Fe^2 3 SO^4$ ajouté.. c. c.	8	12	16	20	24	28	32	36	40	48	60	80	100	120	160
$n KMnO^4$ perdu.... c. c.	5.4	4.2	3.95	3.65	3.4	3.1	8.1	2.85	2.6	2.55	2.3	1.5	1.2	1.2	1.1

On voit par ce tableau qu'un décroissement continuel de la perte a lieu jusqu'à ce que 100 centimètres cubes de solution de sulfate ferrique soient ajoutés. L'addition de plus grandes quantités de sel n'offre aucun avantage. Ceci a été confirmé et en même temps expliqué par les résultats de l'analyse des précipités formés par l'addition de 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal ou de son équivalent, en présence de 25, 30, 81 et 130 centimètres cubes de sulfate ferrique normal. Pour ne pas avoir à séparer le manganèse et le fer dans les précipités, le dernier a été déterminé dans la portion filtrée et la quantité de fer contenue dans le précipité a été déterminé par différence. Pour réduire au minimum la quantité de manganèse dans la solution, on n'a ajouté de $KMnO^4$ qu'une quantité suffisante pour oxyder le corps et le sel manganeux formé, — ce dernier en MnO^2, comme il a été indiqué plus haut. Après l'échauffement, la petite quantité de permanganate restant dans la solution a été réduite par le sulfate ferreux

dont la quantité employée a été soigneusement notée. Le fer a été déterminé par analyse gravimétrique.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	120.	121.	122.	123.
$n\,Fe^2\,3\,SO^4$ présent.................................. c. c.	25	50	81.3	130.1
$n\,Fe^2\,3\,SO^4$ exigé pour décolorer la solution............ c. c.	0.5	1.1	0.15	0.25
Equivalent de $n\,Fe^2\,SO^4$ contenu dans les précipités..... c. c.	3.55	6.6	10.05	12.9
Tant pour 100 de fer dans les précipités........................	13.9	12.9	12.3	9.9

On voit par ce tableau que la quantité de fer précipitée se trouve dans un certain rapport avec la quantité totale de fer. Mais à un certain point (entre l'addition de 81.3 et de 130.1 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferrique), ce rapport cesse d'exister et le fer se précipite en très petite quantité, quelle que soit la quantité de $n\,Fe^2 3\,SO^4$ ajoutée.

Les expériences suivantes ont été faites en variant les quantités de sulfate ferrique et en employant 40 centimètres cubes de permanganate sans addition de corps réducteur.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	124.	125.	126.	127.	128.
$n\,Fe^2\,3\,SO^4$ ajouté........................... c. c.	0	20	40	80	100
Perte en centimètres cubes $n\,KMnO^4$.............	1.0	4.6	6.0	6.5	6.8

Ce tableau montre que la perte croît rapidement entre l'addition de 20 et de 40 centimètres cubes de sulfate ferrique. Au delà de 40 centimètres cubes, l'augmentation de la perte est très peu considérable.

Etant donné l'analogie bien connue du manganèse avec le fer, il est permis d'admettre qu'il existe un oxyde de fer instable correspondant au peroxyde de manganèse; que cet oxyde se forme par la réduction du permanganate de potasse, et que, par l'action de l'acide, il se scinde immédiatement en oxyde ferrique et oxygène. Cette manière de voir pourrait expliquer l'action accélérante qu'exerce le sel ferrique sur l'oxydation, et se trouve jusqu'à un certain point confirmée par le fait que le maximum de l'oxydation a lieu quand le permanganate de potasse et le sulfate ferrique sont présents dans une proportion nécessaire pour satisfaire à l'équation suivante :

$$K^2Mn^2O^8 + 3\,Fe^2 3\,SO^4 + 8\,H^2O = K^2SO^4 + 8\,H^2SO^4 + 2\,MnO^2 + 6\,FeO^2.$$

On se rappelle la grande perte d'oxygène résultant de l'action du sulfate ferrique en présence d'un excès de permanganate. Les expériences suivantes la font ressortir d'une façon plus nette. 100 centimètres cubes de permanganate ont été employés et la durée de l'échauffement a été de trois heures.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	129.	130.	131.
$n\,Fe^2\,3\,SO^4$ ajouté...................................... c. c.	0	20	20
Perte = centimètres cubes $n\,KMnO^4$..............................	2.3	18.6	15.6

Dans l'expérience n° 131, 18 pour 100 de permanganate ont été préalablement réduits par l'addition de sulfate manganeux.

Les expériences suivantes montrent les quantités d'oxygène perdues en variant les proportions de MnO^2 et de $KMnO^4$ qui se trouvent dans la solution, avec ou sans addition de sel ferrique. La quantité de MnO^2 a été réglée par l'addition d'acide oxalique.

Sans addition de sulfate ferrique. Chauffé pendant 2 heures 1/2.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	132.	133.	134.	135.	136.	137.	138.	139.	140.
n $KMnO^4$ réduit en MnO^2.............. c. c.	0	0	0	40.7	40.7	40.7	81.4	81.4	81.4
n $KMnO^4$ libre dans la solution.......... c. c.	18.6	59.3	100	18.6	59.3	100	18.6	59.3	100
n $KMnO^4$ perdu...................... c. c.	0.6	1.0	5.6	8.7	22.0	33	11.0	30.4	49.6
Tant pour 100 $KMnO^4$ réduit en MnO^2	5.5	2.8	9.3	24.5	37	39	18.3	36	45.5

Avec addition de 100 centimètres cubes n $Fe^2 3SO^4$. Chauffé pendant 2 heures.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	141.	142.	143.	144.	145.	146.
n $KMnO^4$ ajouté........................ c. c.	0	0	0	40.7	81.4	81.4
n $KMnO^4$ libre dans la solution .... c. c.	18.6	59.3	100	59.3	18.6	59.3
n $KMnO^4$ perdu....................... c. c.	2.6	11.3	18.5	7.9	2.6	8.0
Tant pour 100 $KMnO^4$ réduit en MnO^2..........	23.3	31.7	30.8	13.2	4.3	9.5

En examinant les résultats de ces expériences, je suis arrivé à la conclusion que l'action favorable du sel ferrique serait considérablement augmentée, si ce sel pouvait être rendu peu soluble au point d'être précipité simultanément avec le peroxyde formé. Ceci rendrait suffisante la quantité théorique de deux sels nécessaires pour former $3 Fe^2O^3 8 MnO^2$, tandis que, dans les conditions actuelles, il en faut huit fois cette quantité. En cherchant les sels ferriques peu solubles qui pourraient être utilement employés, j'ai arrêté mon choix sur le phosphate ferrique. L'expérience ne tarda pas à démontrer que ce choix a été très heureux. Dans deux expériences parallèles avec 50 centimètres cubes de solution normale d'acide oxalique, j'ai obtenu d'aussi bons résultats en employant 2 centimètres cubes de solution normale de sulfate ferrique additionnés de 2 milligrammes de phosphate sodique cristallisé qu'en employant 160 centimètres cubes $nFe^2 3SO^4$, qui avaient donné antérieurement d'excellents résultats. La perte a été de 1 centimètre cube $nKMnO^4$, dans le cas où le phosphate n'a pas été ajouté (expérience n° 147), et de 1 centimètre cube $nKMnO^4$ dans le cas d'addition de phosphate (n° 148). L'échauffement a duré pendant deux heures. D'autres expériences ont donné les résultats suivants :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	149.	150.	151.	152.	153.	154.
$nFe 3SO^4$ ajouté......................... c. c.	100	0	8	16	100	3 gr. $CaSO^4$.
Na^2HPO^4 cristallisé ajouté.................. gr.	0	2	2	2	2	—
Perte en centimètres cubes $nKMnO^4$............	1.3	4.3	0.7	0.7	1.5	8.0

On voit que l'emploi simultané du sulfate et du phosphate ferriques donne des résultats très favorables. L'expérience n° 153 nous montre qu'il y a inconvénient sérieux à employer de grandes quantités de sulfate avec le phosphate. L'expérience n° 154 a été faite en vue de déterminer si la présence d'un précipité considérable exerce une influence favorable sur l'opération. Il s'est trouvé qu'il n'en est pas ainsi.

Les expériences suivantes montrent que les meilleures quantités de solution normale de sulfate ferrique à ajouter se rangent entre 4 et 12 centimètres cubes. 140 centimètres cubes $nKMnO^4$ ont été employés afin de laisser un grand excès de permanganate libre après la réduction par les 50 centimètres cubes $nC^2H^2O^4$, ce qui aurait permis de mieux apprécier les différences. La durée de l'échauffement a été de deux heures.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	155.	156.	157.	158.	159.	160.	161.	162.
$nFe^2 3SO^4$ ajouté.................. c.c.	0	0	2	4	8	12	16	20
Na^2HPO^4 ajouté..................... gr.	0	2	2	2	2	2	2	2
Perte en centimètres cubes $nKMnO^4$......	25	8	2.2	1.6	1.4	1.6	1.9	2.0

Des expériences analogues ont été faites en vue de trouver les meilleures quantités de phosphate ferrique à ajouter. 140 centimètres cubes $nKMnO^4$ et 8 centimètres cubes $nFe^2 3SO^4$ ont été employés, et la durée de l'échauffement a été d'une heure et demie.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	163.	164.	165.	166.	167.	168.	169.	170.
Na^2HPO^4 cristallisé ajouté........... gr.	1/4	3/4	2	3	5	5	10	10 (1)
Perte en centimètres cubes $nKMnO^4$.......	2.0	1.4	1.2	1.0	0.7	0.8	0.8	2.1

(1) Dans cette expérience, le sulfate ferrique n'a pas été employé.

Il résulte de ces expériences que, dans les conditions précisées plus haut, il suffit d'employer 5 grammes de phosphate ferrique. Une quantité considérable de phosphate donne aussi de bons résultats, même en l'absence du sulfate ferrique (n° 170), mais il est évident que l'emploi de ce dernier est indispensable.

Le tableau suivant montre l'action de différentes quantités d'acide.

5 grammes de phosphate et 10 centimètres cubes de solution de sulfate ferrique ont été employés, les autres conditions restant les mêmes.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	171.	172.	173.	174.
Acide normal total à l'état libre..................... c. c.	25.0	50.0	100.0	200.0
Perte en centimètres cubes $nKMnO^4$.....................	0.8	0.7	1.3	5.0

On voit qu'il n'y a aucun avantage à diminuer la quantité d'acide.

[Suivent les expériences n^os^ 175 à 178, qui confirment encore une fois l'avantage qui résulte de l'emploi du phosphate ferrique en présence des quantités appropriées de sulfate ferrique et d'acide.]

Les expériences n^os^ 179 à 189 montrent l'influence du phosphate en présence des

quantités variables de MnO^2 et de permanganate libre résultant de 100 centimètres cubes $nKMnO^4$ ajouté.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	179.	180.	181.	182.	183.	184.	185.	186.	187.	188.	189.
Acide normal présent........ c.c.	50	50	50	75	75	75	75	75	75	75	75
$nC^2H^2O^4$ ajouté............ c.c.	25	50	75	0	25	50	75	0	25	50	75
$KMnO^4$ libre après la réduction. c.c.	58.3	16.6	0	100	58.3	16.6	0	100	58.3	16.6	0
$nFe^2\,3SO^4$ ajouté........... c.c.	8	8	8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Na^2HPO^4 ajouté.............. gr.	5	5	5	4	4	4	4	2	2	2	2
$nKMnO^4$ perdu............ c.c.	1.1	0.7	0.4	1.2	0.9	0.4	0.2	7.0	2.3	0.7	0.2

La principale fonction du phosphate, quand il est ajouté en quantité considérable, est, comme nous l'avons vu, de ralentir l'action accélérante par trop grande qu'exerce sur l'oxydation le sel ferrique en présence d'un excès de permanganate, action accélérante qui présente un inconvénient bien sérieux. L'addition de 4 ou 5 grammes de phosphate réduit cet inconvénient au minimum. J'ai trouvé que, dans ces conditions, le fer est presque complètement précipité. 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal ont été exactement titrés avec $KMnO^4$, 16 centim. cubes 25 nFe^23SO^4, et 5 grammes de phosphate de soude cristallisé ont été ajoutés en même temps qu'un excès de permanganate = 2/3 de la quantité exigée pour le dosage exact. Après l'échauffement, 0 c. c. 8 $nFeSO^4$ ont été employés pour décolorer la solution. Dans la partie filtrée, une quantité de phosphate ferrique a été trouvée équivalente à 2 centimètres cubes nFe^23SO^4 seulement, ou à 1 c. c. 2, déduction faite de la quantité de sulfate ferreux introduite; c'est-à-dire que de la quantité totale de sel ferrique ajoutée, 7.4 pour 100 seulement sont restés en solution, le reste ayant été précipité.

Bien que nous ayons trouvé que l'erreur due à l'action accélérante du sulfate ferrique était beaucoup moins sérieuse que celle ayant lieu dans l'opération sans le concours de ce sel, cette erreur peut devenir assez considérable quand on a affaire à des corps qui ne s'oxydent point ou s'oxydent partiellement, ou même entièrement, mais très lentement. L'emploi du phosphate ferrique rend possible de ne pas tenir compte du comportement des corps organiques en opération. Nous avons ici une échelle régulière d'erreurs qui peut être prise en considération après que l'oxygène absorbé a été déterminé. Dans le *pire cas*, quand on est en présence d'un corps inoxydable, comme dans l'expérience n° 182, on voit que l'erreur résultant de l'échauffement pendant une demi-heure représente une oxydation de 0.6 pour 100 de la quantité de ce corps. Mais cette erreur pouvant être exactement déterminée, toutes les autres erreurs qui peuvent avoir lieu doivent être attribuées à la manipulation.

Afin de démontrer que le phosphate introduit n'exerce aucune action préjudiciable à l'oxydation, trois des solutions organiques employées dans les expériences précédentes ont été soumises à l'oxydation avec addition de 6 c. c. 5 nFe^23SO^4 et de 4 grammes Na^2HPO^4, en présence de 75 centimètres cubes d'acide normal libre. L'échauffement a duré 30 minutes.

Voici les résultats obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	190.	191.	192.
Corps oxydé..................................	Glycérine.	Alcool.	Sucre de canne.
Tant pour 100 d'oxydation, correction faite des erreurs.	97.6	32.2	82.2

Ces nombres concordent dans la limite de 1 pour 100 avec ceux obtenus dans les expériences nos 56 à 62, excepté dans le cas de l'alcool où l'oxydation n'a été que de 1/3 de l'oxydation totale possible. On sait que, dans ce cas, l'emploi du sel ferrique seul donne des résultats par trop élevés.

Si une plus grande précision de résultats est désirable, il est bon d'employer de plus grandes quantités de corps à oxyder, suffisantes pour absorber la quantité d'oxygène fournie par 50 centimètres cubes $nKMnO^4$ complètement réduit. Dans ce but, il convient d'autant concentrer les solutions que possible. A la place de 100 centimètres cubes $nKMnO^4$, j'ai employé 50 centimètres cubes de solution normale double. Le phosphate, le sel ferrique et l'acide libre ont été préparés en une seule solution de 20 centimètres cubes. Ceci permet d'employer 175 centimètres cubes de solution organique, si une telle quantité est nécessaire. Des corps considérés comme insolubles ou peu solubles peuvent souvent être mis en opération de cette façon. Si la quantité de solution sous examen se trouve être trop petite, on peut la mettre à 750 centimètres cubes en employant un échauffement plus prolongé. Il est presque probable que certains corps insolubles peuvent être oxydés en leur ménageant une circulation libre dans la solution.

Quant au degré de l'oxydation, il est indiqué par le changement de coloration que la solution subit, grâce au peroxyde de manganèse précipité. Dans les expériences ci-dessus, ce changement de coloration est survenu au bout de 5 à 10 minutes dans le cas de la glycérine et de l'alcool, et au bout de 15 à 20 minutes dans le cas du sucre de canne. On peut se rendre compte de la marche de l'oxydation en observant la transparence de la solution par le goulot du ballon et en comparant avec des ballons semblables contenant des solutions de permanganate de force connue. Quand on n'est pas sûr si l'oxydation a été complète, il convient de répéter l'expérience en chauffant pendant une ou deux heures, et de corriger les nombres obtenus de l'erreur qu'entraîne cette opération.

Aucun autre travail analytique n'exige probablement plus de soins et plus de propreté scrupuleuse que l'expérience décrite plus haut. Des traces de corps étrangers qui, dans d'autres cas, sont tout à fait inoffensives, peuvent occasionner ici les plus grands troubles. Toutes sortes de précautions doivent être prises contre l'entrée dans les ballons et les solutions employées de la poussière et d'autre matière organique qui se trouve dans l'air. Il faut surtout éviter l'emploi d'antiseptiques. Avant d'employer un ballon, il est tout d'abord nécessaire de le « stériliser », en le faisant bouillir dans une solution acidifiée de permanganate de potasse. Il m'est arrivé de voir du permanganate se réduire dans un ballon qui avait contenu antérieurement de l'alcool et avait été lavé et rincé avec de l'eau distillée avant d'être employé. Tous les agents chimiques employés doivent être préalablement essayés dans des expériences « à blanc » pour pouvoir tenir compte de toute impureté oxydable qu'ils contiennent.

J'ai décidé d'employer 8 centimètres cubes $nFe^2 3SO^4$ pour 4 grammes Na^2HPO^4 et une quantité d'acide libre = 75 centimètres cubes d'acide normal. Cette proportion correspond à peu près à la formule $Fe^2 3SO^4 . 15 Na^2HPO^4 . 50 H^2SO^4$ pour chaque quatre molécules de MnO^2 précipité.

La solution est préparée comme il suit :

15 grammes de sulfate ferrique anhydre sont dissous dans 300 grammes environ d'eau distillée acidifiée par 50 centimètres cubes environ d'acide sulfurique pur (densité = 1.84). Dans un autre vase, 200 grammes de phosphate de soude cristallisé pur sont dissous dans 300 à 400 centimètres cubes d'eau distillée acidifiée par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique. La dissolution étant accomplie, les deux liquides sont mélangés, leur volume est mis à 1000 centimètres cubes et le mélange filtré. 20 centimètres cubes de cette solution sont ajoutés à 50 centimètres cubes de double solution normale de permanganate dans un ballon contenant 250 centimètres cubes, étant rempli jusqu'au goulot. 50 centimètres cubes de la solution organique normale sont ajoutés, et le volume total de la solution est porté à 250 centimètres cubes par l'addition d'eau. La solution est chauffée pendant trente-cinq minutes au bain-marie.

En dissolvant le précipité après l'oxydation, il est bon de faire la solution de sulfate ferrique fortement acide pour qu'il ne reste pas de phosphate non dissous. J'emploie une solution normale de sulfate ferrique contenant une quantité d'acide libre = à une double solution normale. Cette solution est préparée en dissolvant 50 grammes de sulfate ferreux dans de l'eau acidifiée par 108 centimètres cubes d'acide sulfurique (densité = 1.84) et en portant le volume à un litre. La force de cette solution doit être essayée chaque jour avant d'être employée. Le ballon doit être bien rincé par la solution de sulfate ferrique introduite à l'aide d'une pipette, pour dissoudre les particules de peroxyde de manganèse adhérentes aux parois. La solution étant devenue parfaitement claire, j'ajoute de l'eau froide jusqu'au volume de 800 centimètres cubes environ, et la solution se trouve suffisamment refroidie pour pouvoir être titrée.

En opérant suivant cette méthode, il est possible d'effectuer six expériences pendant une heure.

Pour déterminer aussi exactement que possible l'erreur provenant de la perte d'oxygène, des expériences ont été faites, sans corps réducteur et avec addition de 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal, en étendant la durée de l'échauffement à *cinq heures*. Des expériences parallèles ont été faites avec des quantités augmentées de sulfate ferrique normal. Voici les résultats obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	193.	194.	195.	196.
$n Fe^2 3SO^4$ présent........................ c.c.	8	8	12 1/2	12 1/2
Corps réducteur ajouté........................	—	Acide oxalique.	—	Acide oxalique.
Perte en centimètres cubes $n KMnO^4$................	2.8	0.6	2.8	0.5
Erreur en tant pour 100 de l'oxydation du corps pendant une demi-heure........................	0.56	0.12	0.56	0.10

On voit que l'erreur est très constante en comparaison avec les résultats obtenus précédemment. Pour un corps qui a été complètement ou presque complètement oxydé, en faisant une déduction de 0.15 ou de 0.20 pour 100, on peut être sûr que l'erreur ne dépasse pas 0.1 pour 100 en ce qui touche la perte d'oxygène.

On a vu plus haut que l'acide acétique n'est pas oxydé par le permanganate. Pour déterminer s'il en est ainsi vraiment et si cet acide ne pourrait pas être substitué à l'acide sulfurique au cas de nécessité, les expériences suivantes ont été faites :

Une solution neutre d'acétate de soude contenant 8 grammes de sel cristallisé (c'est-à-dire plus que suffisamment pour saturer l'acide sulfurique libre tout entier) a été employée à la place du corps organique.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	197.	198.
Durée de l'échauffement.................... heures.	1/2	2
Perte en centimètres cubes $n KMnO^4$, correction faite de l'erreur........	2.1	3.4

De l'expérience n° 197, nous ne pouvons pas tirer de conclusion, vu que la perte d'oxygène pouvait être due aux substances étrangères contenues dans l'acétate; mais la différence entre les deux expériences (= 1.3) nous montre l'oxydation de l'acide acétique lui-même au bout d'une heure et demie. On voit qu'une légère oxydation a

lieu quand l'acide acétique se trouve en très grande quantité, ce qui n'exclut pas pourtant son emploi à la place de l'acide sulfurique, là où ce dernier ne peut pas être employé. Il en résulterait une erreur additionnelle de 0.8 pour 100 tout au plus, pourvu que l'acide employé fût parfaitement pur.

Application pratique.

La méthode qui vient d'être décrite possède une importance pratique incontestable. en tant qu'elle permet de déterminer rapidement et exactement les produits organiques commerciaux. Elle peut aussi être appliquée avec avantage au dosage de la matière organique dans l'eau potable et dans les liquides résultant des différentes fabrications (1). Pour les solutions alcooliques et peut-être éthérées considérablement diluées. cette méthode conduit à une détermination plus rapide que la méthode de la pesanteur spécifique.

Mais, tout en réalisant des buts pratiques et immédiats, cette méthode ouvre un vaste champ de recherche aux chimistes. La nécessité d'une méthode pour doser directement l'oxygène dans les corps organiques se fait jour de plus en plus. Bien que la méthode de l'oxydation par le permanganate de potasse ne puisse pas encore être considérée comme étant d'une application générale, dans un grand nombre de cas elle peut être employée comme un auxiliaire précieux de l'analyse élémentaire. Le nombre de corps organiques qui ne s'oxydent pas par le permanganate est très restreint. Il est possible que l'acide acétique est le seul corps de cette sorte.

Le temps n'est pas encore venu de se prononcer définitivement sur cette méthode. Mais on peut prévoir que celle-ci sera un jour appliquée à l'analyse élémentaire des corps organiques, auquel cas le carbone, l'oxygène et l'azote seraient déterminés directement, et l'hydrogène par différence. Dans l'oxydation des corps azotés, il y a tout lieu de croire que l'azote se dégage à l'état gazeux. L'azote et l'acide carbonique pourraient être recueillis et mesurés, et l'azote déterminé par la différence de volumes avant et après l'absorption de l'acide carbonique.

Dans mon prochain travail, j'espère traiter de l'oxydation des corps organiques par le peroxyde de manganèse en solutions acides, aussi bien que de l'oxydation par le permanganate en solutions neutres et alcalines et des méthodes analytiques qui en découlent.

Bien que je me réserve le droit de poursuivre ces recherches d'une manière systématique, j'espère bien que d'autres chimistes s'occuperont de cette question à leur propre point de vue et se prononceront sur la méthode que je viens de proposer.

(La seconde partie et la fin au prochain numéro.)

J. E.

---

(1) La présence des sels ammoniacaux n'exerce aucune influence sur l'opération. Il en est de même des chlorures quand ils ne se trouvent pas en grande quantité. La présence des autres hologènes est préjudiciable à l'oxydation.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Emploi du nitroso-β-naphtol pour la séparation analytique de différents métaux.

Par G. von Knorre.

(*Chemische Industrie*, 1887, p. 141.)

L'auteur a indiqué en 1885, en collaboration avec M. Ilinski, une méthode de séparation du cobalt d'avec le nickel et du fer d'avec l'aluminium, basée sur l'emploi du nitroso-β-naphtol. M. Em. Breutel a vérifié l'exactitude de la méthode qu'il recommande chaudement (1). Depuis, l'auteur a étendu ses recherches et montré que le nitroso-β-naphtol permet de séparer commodément le fer et le cuivre d'avec un certain nombre d'autres métaux.

Le présent mémoire résume ce que nous savons aujourd'hui des services que l'analyse quantitative peut attendre du nouveau réactif.

Le nitrosonaphtol précipite la solution acétique des métaux : cobalt, fer et nickel, tandis que les métaux : aluminium, plomb, cadmium, calcium, magnésium, manganèse, nickel, mercure, zinc, etc., restent en dissolution.

Les précipités offrent les propriétés suivantes :

I. — *Cobaltinitroso-β-naphtol* $(C^{10}H^6O.AzO)^3Co$.

Se sépare lorsque l'on ajoute une liqueur acétique de nitroso-β-naphtol à une dissolution neutre ou acidulée par l'acide chlorhydrique d'un sel de cobalt. C'est un précipité volumineux, d'un beau rouge pourpré, remarquablement résistant aux réactifs : acides, alcalis oxydants ou résistants. Chauffé avec du sulfure d'ammonium, il se métamorphose en sulfure de cobalt, tandis que son radical organique se réduit.

L'acide acétique à 50 pour 100 à l'ébullition ne dissout qu'une petite quantité de cobaltinitrosonaphtol qui se sépare de nouveau, en totalité, par le refroidissement.

Le précipité desséché, chauffé rapidement, brûle avec légère déflagration; mais, lorsque l'on opère avec précaution, on arrive à le calciner sans perte aucune.

L'oxydation du sel cobalteux, que l'on traite en sel cobaltique $(C^{10}H^6O.AzO)^3Co$, s'opère aux dépens de l'excès de nitrosonaphtol qui se trouve partiellement réduit en amidonaphtol. De là vient le couleur brune de la liqueur filtrée, même lorsque le sel de cobalt est en excès.

On ne peut obtenir le cobaltonitrosonaphtol $(C^{10}H^6O.AzO)^2Co$ que par double décomposition entre le nitrosonaphtol-sodium et un sel cobalteux en solutions aqueuses; il est en flocons bruns et, au contact d'un acide, se transforme immédiatement en cobaltinitrosonaphtol. Ce dernier sel est donc seul intéressant pour notre sujet.

II. — *Ferrinitrosonaphtol* $(C^{10}H^6O.AzO)^3Fe$.

S'obtient, comme le précédent, en mélangeant une solution neutre ou légèrement acide d'un sel ferrique avec une dissolution de nitroso-β-naphtol dans l'acide acétique à 50 pour 100. C'est un précipité volumineux brun-noir. Si la quantité de nitrosonaphtol ajouté est suffisante, le fer se trouve quantitativement insolubilisé. Les acides chlorhydrique ou sulfurique de moyenne concentration dissolvent le ferrinitrosonaphtol à chaud; par le refroidissement, le sel se sépare de nouveau plus ou moins complètement, suivant le degré de concentration de l'acide. De petites quantités d'acide, par exemple

(1) *Ber. d. œsterr. Ges. Z. Fœrd. d. chem. Ind.*, t. VIII, p. 129.

5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1.12 par 100 centimètres cubes de liqueur, n'empêchent pas la précipitation totale du fer. L'acide acétique cristallisable dissout ce corps abondamment à chaud, assez notablement à froid. L'acide acétique à 50 pour 100 ne le dissout pas à froid. L'alcool le dissout peu; la benzine, l'aniline, le phénol, s'en chargent plus abondamment en prenant une couleur brune foncée.

Le ferrinitrosonaphtol, précipité dans les conditions ci-dessus, contient toujours une certaine quantité de nitrosonaphtol libre — même lorsque l'on précipite en présence d'un excès de sel ferrique — dont il est presque impossible de le débarrasser par lavage et même par décoction avec de l'acide acétique.

En ajoutant à un sel ferreux un excès de nitrosonaphtol en solution acétique, il se sépare un précipité noir verdâtre, mélange de ferrinitrosonaphtol et de ferronitrosonaphtol. La liqueur filtrée ne contient plus trace de fer; mais il est à remarquer que ce précipité se lave beaucoup moins bien que celui du sel ferrique. Il est avantageux, à cause de cela, lorsque l'on veut précipiter le fer d'une liqueur par le nitrosonaphtol, de peroxyder préalablement l'oxyde ferreux qui peut s'y trouver; on peut négliger cette précaution s'il ne s'agit que de traces de sel ferreux.

III. — *Cuprinitroso-β-naphtol* $(C^{10}H^{6}O.AzO)^{2}Cu$.

Précipité brun café, à éclat métallique, obtenu par le mélange d'un sel cuivrique neutre avec une dissolution de nitrosonaphtol dans l'acide acétique à 50 pour 100. Si ce dernier réactif est en suffisante quantité, la séparation du cuivre est totale. Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués et chauds dissolvent le cuprinitrosonaphtol qui se sépare par le refroidissement plus ou moins complètement, suivant la concentration de l'acide. L'acide acétique glacial le dissout abondamment, même à froid. L'acide acétique à 50 pour 100 le dissout assez notablement à chaud et en conserve des traces à froid. Il est insoluble dans l'eau pure et dans l'alcool.

Marche générale des séparations.

Nous avons dit que les solutions acétiques des métaux Al, Pb, Cd, Ca, Mg, Mn, Ni, Hg, Zn, etc., ne sont pas précipitées par le nitrosonaphtol, tandis que les métaux Co, Fe et Cu se séparent quantitativement. Pour séparer l'un des trois derniers métaux d'avec les autres, on opère de la manière suivante :

La dissolution contenant les métaux à l'état de sulfates ou de chlorures et réduite, si besoin, à un petit volume, est traitée par l'ammoniaque en léger excès, puis réacidulée goutte à goutte par l'acide chlorhydrique, jusqu'à redissolution du précipité formé par l'alcali. Là-dessus, on porte la liqueur à 90°-95° centigrades, et l'on ajoute un excès de nitroso-β-naphtol (1) en solution dans l'acide acétique à 50 pour 100 également chaud. Il est commode de passer la solution de nitrosonaphtol chaude sur un petit filtre sec et de la laisser couler directement dans la liqueur à précipiter.

Si c'est le cobalt seul que l'on vise à séparer, il n'y a pas lieu de se préoccuper de l'acidité de la liqueur, qui n'entrave en rien la précipitation.

Dans le cas où la liqueur contient beaucoup d'alumine, il vaut mieux la précipiter à froid pour éviter la séparation d'acétate basique d'aluminium; à cet effet, on ajoute à la liqueur moitié de son volume d'acide acétique à 50 pour 100, puis un excès de réactif nitrosonaphtol. Pour de petites quantités seulement d'alumine, on peut opérer à chaud en prenant seulement la précaution d'aciduler comme précédemment par l'acide acétique.

Pour s'assurer qu'on a ajouté le nitrosonaphtol en excès, on recueille une goutte de liqueur filtrée dans un verre de montre ou une petite capsule de porcelaine et l'on ajoute une goutte d'une liqueur de cobalt; la formation de cobaltinitrosophénol indique immédiatement l'excès de réactif. Pour précipiter 0 gr. 1 de fer ou 0 gr. 2 de cuivre, il faut au moins 1 gramme de nitrosonaphtol.

---

(1) La maison C.-A.-F. Kahlbaum, de Berlin, fournit ce réactif dans de bonnes conditions.

Après quelques heures de repos à froid, on recueille le précipité, on le lave à l'eau froide, jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur filtrée ne laisse plus de résidu sur la lame de platine. En raison de la faible solubilité du nitrosonaphtol dans les liqueurs aqueuses, — l'eau à 20° en dissout 0 gr. 2 par litre, — le précipité contient toujours une certaine quantité de ce réactif, et les eaux de lavage restent jaunes jusqu'à la fin; cette circonstance, on le comprend, ne peut en rien altérer l'exactitude des dosages.

Le précipité desséché est introduit, avec le filtre, dans un creuset de porcelaine spacieux, préalablement taré, que l'on couvre légèrement et que l'on chauffe d'abord très modérément, soit dans un bain de sable, soit sur une plaque de tôle, jusqu'à ce qu'il ne s'en échappe plus aucune vapeur. A ce moment, on pousse peu à peu la flamme et l'on finit par une bonne calcination, avec accès d'air jusqu'à parfaite combustion du charbon. En opérant ainsi, on arrive à brûler toute la matière organique sans aucune perte.

Le cuivre et le fer se pèsent à l'état d'oxydes, $CuO.Fe^2O^3$. Pour le cobalt, après la calcination, on chauffe le précipité au rouge dans un courant d'hydrogène. A cet effet, on emploie le dispositif habituel : couvercle percé d'une ouverture centrale livrant passage au tube abducteur d'hydrogène séché par son passage sur de la potasse en plaques. On pèse le cobalt métallique. Pour de petites quantités de cobalt, on peut se dispenser de réduire par l'hydrogène et peser l'oxyde mixte formé par calcination au contact de l'air : Co^3O^4.

Le nitrosonaphtol peut être employé à la séparation des oxydes de fer et de chrome. Il faut, dans ce cas, aciduler la liqueur à précipiter par 5 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique de densité 1.12 par 100 centimètres cubes, pour éviter la séparation de petites quantités de chrome par entraînement.

Voici quelques indications utiles pour la détermination des métaux du liquide filtré :

Plomb. — Se sépare quantitativement à l'état de sulfure que l'on pèse comme tel.

Magnésium. — Est précipité, comme d'ordinaire, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Manganèse. — On le sépare le plus commodément par la méthode de Wolff (1), au moyen d'un courant d'air saturé de vapeurs de brome qui précipite du peroxyde de manganèse, que l'on transforme, pour peser, en oxyde mixte.

Nickel. — Peut être précipité directement, par la potasse caustique et l'eau de brome, à l'état de sesquihydroxyde de nickel.

Zinc. — On le précipite à l'état de carbonate basique en faisant bouillir la liqueur filtrée avec un excès de carbonate de sodium. On pèse l'oxyde de zinc formé par la vigoureuse calcination du carbonate.

Pour séparer et doser le fer avec l'aluminium ou le chrome, on étend la liqueur à un volume connu. Une partie aliquote est employée au dosage direct du fer par le moyen du nitrosonaphtol. Dans une autre fraction connue de la liqueur, on dose ensemble fer et alumine ou fer et chrome, en précipitant par l'ammoniaque les oxydes mélangés, filtrant, lavant, etc. L'élément qui accompagne le fer, l'aluminium ou chrome se calcule par différence.

L'auteur accompagne son mémoire d'analyses de divers produits industriels faites suivant ce nouveau procédé; un échantillon de nickel métallique (pour la séparation du cobalt d'avec le nickel), un échantillon de ciment (pour la séparation du fer d'avec l'alumine), enfin un minerai ferro-manganèse. Nous ne reproduisons pas ces résultats, l'auteur ayant négligé de donner, comme termes de contrôle, les résultats fournis par l'analyse des mêmes échantillons au moyen de méthodes éprouvées.

Il rapporte cependant que la teneur d'un laiton en cuivre a été trouvée :

Par la méthode au nitrosonaphtol....................	63.04 et 63.07 pour 100
Par séparation à l'état de CuS..............................	63.10 —

(1) *Zeitschr. für analyt. chem.*, 1883, p. 550.

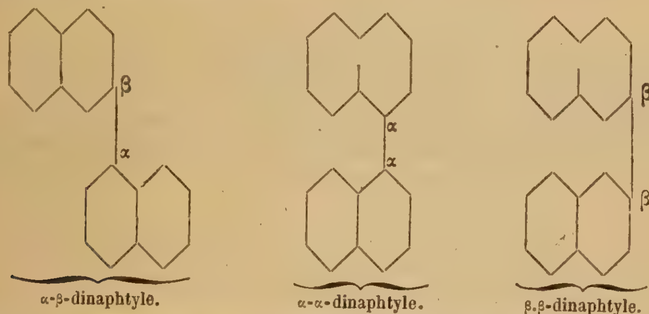
Sur quelques dérivés de dinaphtyle.

Par Paul Julius.

(*Chemische Industrie,* 1887, p. 97.)

Le nombre des dérivés du diphényle qui ont trouvé des applications industrielles pour la fabrication de matières colorantes est assez restreint. On emploie la benzidine, le diméthoxydiamidodiphényle (dianisidine) et le diamydodicrésyle dérivé de l'orthotoluidine. Les autres dérivés du diphényle qui, par leur constitution, sembleraient susceptibles de former des molécules colorantes, notamment les dérivés hydroxylés, les diphénols, s'obtiennent encore aujourd'hui par des voies détournées et onéreuses qui font obstacle à leur utilisation industrielle.

Dans la série de la naphtaline, nous prévoyons trois dinaphtyles isomériques correspondants au diphényle, l'un asymétrique, les deux autres symétriques, dont la constitution est illustrée par les schémas suivants :



α-β-dinaphtyle. α-α-dinaphtyle. β.β-dinaphtyle.

Les trois modifications prévues par la théorie ont été préparées.

Le nombre des dérivés de substitution possible du dinaphtyle est très considérable. On calcule que chacun des trois dinaphtyles peut fournir 28 isomères de disubstitution, en admettant que les deux radicaux sont les mêmes et que chaque noyau naphtalique n'en reçoit qu'un, c'est-à-dire dans l'hypothèse la plus simple et qui restreint le plus le nombre des isomères. Nous voici donc en présence, pour les trois dinaphtyles de $3 \times 28 = 84$ isomères théoriquement possibles, de 84 dinaphtols pouvant être dérivés des naphtols α et β (1).

En regard de ce grand nombre de dérivés théoriquement possibles, nous ne pouvons en citer qu'une infime minorité qui aient été préparés et étudiés.

En ce qui concerne les dinaphtylediamines tout d'abord, il faut observer qu'elles ne s'obtiennent pas par des voies aussi commodes que les diamidodiphényles.

Elles ne peuvent donc offrir actuellement aucune ressource à l'industrie, sans compter qu'elles se comportent tout autrement que les diamines du type diphényle.

R. Nietzki et O. Goll (2) ont préparé une diamine de ce genre, la *dinaphtyline* qui, en présence d'un acide, se dédouble aussitôt en ammoniaque et en un dinaphtylecarbazol.

Le diamidodinaphtyle préparé par P. Julius (3) fournit des sels stables; mais on n'a pas réussi à le transformer en un tétrazodérivé.

(1) Il doit y avoir une erreur dans ce calcul, car, d'après les schémas ci-dessus, on trouve que chaque dinaphtyle symétrique doit fournir 7 isomères monosubstitués et 49 isomères disubstitués, dans l'hypothèse restrictive ci-dessus; en supposant deux radicaux semblables situés indifféremment dans l'un ou l'autre noyau naphtylique, c'est-à-dire dans l'hypothèse la plus large, on calcule 91 dérivés disubstitués; pour le dinaphtyle asymétrique, le nombre des isomères de substitution possible pour chaque cas est double. On peut donc prévoir au moins 364 dioxydinaphtyles.

(2) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, t. 18, p. 297 et 3252.

(3) *Ibid.*, t. 19, p. 2549.

R. Nietzki et O. Goll (1) ont obtenu une troisième diamine du dinaphtyle, la *naphtidine* qui, elle, fournit un tétrazodérivé capable de se combiner aux phénols et aux amines ou avec leurs acides sulfoniques ou carboniques, pour engendrer des matières colorantes ; mais ces dernières n'offrent pas la propriété, qui rend si précieuses leurs congénères dérivées de la benzidine ou des diamidodicrésyles, de monter sur le coton non mordancé, en nuances solides au savon.

On ne connait que deux dinaphtols. Tous deux se préparent facilement et économiquement. Bien que décrits depuis plus de dix ans et abordables par leur prix de revient modeste, ces produits ne paraissent pas avoir attiré, jusqu'ici, l'attention des fabricants de matières colorantes; il n'a du moins été publié aucun travail ayant pour objet d'en tirer parti.

Nous donnons ici les principaux résultats d'une recherche étendue à laquelle nous avons soumis ces deux dinaphtols. Malgré les lacunes de ce travail, nous pensons qu'il pourra intéresser les chimistes qui s'occupent de recherches sur les matières colorantes.

Dianine (2), qui les a découverts, a donné aux dinaphtols les dénominations d'α et de β-dinaphtol, rappelant la modification du naphtol d'où il les a dérivés. Il a préparé leurs dérivés benzoylés : un dibenzoyle α-dinaphtol, fondant à 253°, un monobenzoyle β-dinaphtol fondant à 204° et un dibenzoyle β-dinaphtol fondant à 160°.

Plus tard, Merz et Weith (3) ont apporté quelques modifications à la préparation des dinaphtols et étudié la transformation de ces phénols en amines. Ils ont reconnu d'ailleurs que la distillation sèche du β-dinaphtol avec de la poudre de zinc fournit de l'α-α-dinapthyle.

Enfin, récemment, E. Ostermeyer et J. Rosenttek (4) ont étudié les éthers méthyliques et éthyliques des dinaphtols et signalé l'instabilité des dinaphtolates alcalins analogue à celle des combinaisons alcalines des naphtols eux-mêmes.

Préparation des dinaphtols α et β.

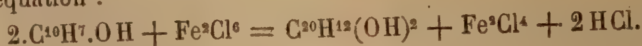
Pour préparer l'α-dinaphtol, Dianine traite une solution aqueuse saturée à l'ébullition d'α-naphtol et refroidie, par une solution de chlorure ferrique, jusqu'à ce que le précipité qui se forme ait pris une coloration violette rouge clair.

Pour éliminer l'excès de naphtol non transformé, il extrait à deux ou trois reprises le précipité lavé et desséché avec la benzine bouillante. Finalement, il fait cristalliser dans l'alcool.

La préparation du β-dinaphtol se fait absolument de la même manière. Toutefois, il est inutile d'épuiser le précipité à la benzine et on obtient le composé parfaitement pur par simple cristallisation dans l'alcool.

La faible solubilité des naphtols dans l'eau rend ce procédé incommode pour la préparation de quantités un peu importantes de dinaphtols; Merz et Weith ont préféré, pour cette raison, opérer en solutions éthérées; leur mémoire ne donne pas le détail du mode opératoire et n'indique aucun rendement.

Sur les conseils de mon professeur, le docteur R. Benedikt, de l'université de Vienne, j'ai modifié le procédé de Dianine en traitant une solution aqueuse de naphtol-sodium (naphtolate de soude) par un mélange convenablement dilué de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, le naphtol déplacé par l'acide se trouve, à l'état extrêmement divisé, en contact avec l'agent d'oxydation. On peut représenter la réaction par l'équation :



$$2.C^{10}H^{7}.OH + Fe^{2}Cl^{6} = C^{20}H^{12}(OH)^{2} + Fe^{2}Cl^{4} + 2\,HCl.$$

(1) *Loc. cit.*
(2) *Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* t. 6, p. 183.
(3) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.* t. 14, p. 2345.
(4) *Ibid.*, t. 17, p. 2453.

L'expérience montre qu'il convient d'employer environ 2 molécules d'acide chlorhydrique par molécule de perchlorure.

Pour l'α-dinaphtol, j'opère de la manière suivante :

Dans une solution bouillante de :

Perchlorure de fer cristallisé	80 grammes.
Acide chlorhydrique à 21° Baumé	55 —
Eau	1 litre.

on introduit par petites fractions et en agitant fortement la solution froide de naphtol, préparée avec :

α-naphtol	50 grammes.
Soude caustique solide	15 —
Eau	3 lit. 5

Le précipité violet qui se sépare est lavé avec beaucoup d'eau, exprimé et recristallisé dans l'alcool. On obtient ainsi une poudre blanche en petits cristaux qui fond entre 296-299°, tandis que l'α-dinaphtol pur fond, d'après Dianine, à 300°.

Pour le β-dinaphtol, on opère inversement, c'est-à-dire que l'on introduit l'oxydant dans la solution bouillante du naphtolate sodique. Celle-ci est composée de :

β-naphtol	100 grammes.
Soude caustique	30 —
Eau	4 litres.

La liqueur oxydante contient :

Perchlorure de fer cristallisé	160 grammes.
Acide chlorhydrique ordinaire (30 pour 100)	100 —
Eau	200 —

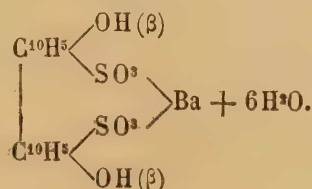
Après le mélange des deux liqueurs, on fait bouillir pendant une demi-heure environ, puis on filtre et lave le précipité à l'eau bouillante. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes pâles brillantes, qui fondent à 217°, conformément aux indications de Merz et Weith.

Le rendement moyen en α-dinaphtol est de 70-75 pour 100 de la théorie; le rendement en β-dinaphtol, de 85-90 pour 100.

Sulfoconjugaison du β-dinaphtol.

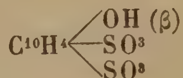
Une série d'essais m'a démontré que, dans l'action de l'acide sulfurique sur le β-dinaphtol, deux acides sulfoniques seulement se forment en grande quantité.

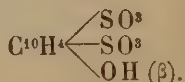
Pour séparer ces deux acides, le produit de l'attaque sulfurique est étendu d'eau, filtré, pour enlever le dinaphtol inattaqué, puis saturé par le carbonate de baryum. La liqueur, filtrée bouillante et étendue avec les eaux de lavage à 4 litres environ par 20 grammes de dinaphtol traité, dépose, par le refroidissement, des flocons blancs qui augmentent sensiblement par la concentration de la liqueur à 300 centimètres cubes environ. On les recueille, on les lave avec très peu d'eau froide et on les fait recristalliser dans beaucoup d'eau bouillante. On obtient ainsi une poudre blanche, confusément cristallisée, presque insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante. L'analyse assigne à ce sel la composition d'un β-dinaphtoldisulfonate de baryum dont la composition s'exprimerait par la formule :



En traitant ce sel barytique par la quantité calculée d'acide sulfurique et concentrant à sirop, on obtient, après un séjour prolongé sous l'exsiccateur, l'acide β-dinaphtoldisulfonique cristallisé en très fines aiguilles hygroscopiques.

Les eaux mères d'où s'est séparé le sel barytique peu soluble sont réduites au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis portées dans l'exsiccateur sur l'acide sulfurique. On finit par obtenir une masse résiniforme, fortement colorée, cassante, extrêmement soluble dans l'eau, se séparant de cette dissolution, lorsqu'on la coupe avec de l'alcool fort, en flocons qui s'agglutinent de nouveau par la dessiccation. On a dû en faire l'analyse dans cet état ; les chiffres trouvés s'accordent avec la formule d'un tétrasulfonate barytique.





Les sels de potassium, de sodium et de cuivre, préparés par double décomposition, n'ont pu être amenés à cristallisation.

Le sel de baryum, soumis à la distillation sèche, ne fournit point, comme on pouvait le supposer d'après les résultats de la distillation sèche des différents naphtolsulfonates de baryum, le β-dinaphtol, mais bien l'α-α-dinaphtyle, en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux.

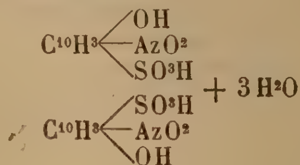
Le meilleur rendement en acide disulfonique a été obtenu en chauffant pendant 4 heures, au bain-marie, 20 grammes de β dinaphtol avec 30 grammes d'acide sulfurique fumant.

Le meilleur rendement en acide tétrasulfonique a été obtenu en chauffant, pendant 2 heures, au bain-marie, 20 grammes de β-dinaphtol avec 60 grammes d'acide sulfurique ordinaire.

Acide dinitro-β-dinaphtoldisulfonique.

On a obtenu ce corps en portant 10 grammes du sel de baryum de l'acide β-dinaphtoldisulfonique dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique ordinaire, chauffant au bain-marie à 50-60° jusqu'à dissolution et laissant refroidir.

L'acide dinitro-β-dinaphtoldisulfonique.



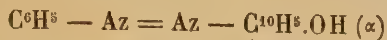
cristallise en aiguilles jaunes pâles, déliées. On reprend le précipité exprimé par un peu d'eau bouillante, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on filtre et on laisse refroidir : l'acide nitré est recristallisé encore une fois dans l'eau bouillante.

Pour récupérer l'acide des liqueurs mères, on les neutralise par une lessive caustique, soude ou potasse, et on traite par l'alcool ; le sel alcalin de l'acide se sépare en même temps que du sulfate et du nitrate de sodium ou de potassium. En épuisant à plusieurs reprises, par l'alcool étendu, le précipité ainsi obtenu, on dissout le dinitrodisulfonate qui cristallise en petites aiguilles jaunes, à éclat soyeux.

L'acide dinitro-β-dinaphtoldisulfonique teint la soie et la laine en jolies nuances jaune verdâtre, malheureusement peu solides à la lumière.

Combinaisons azoïques de l'α-dinaphtol.

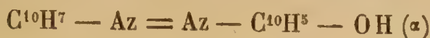
Les deux dinaphtols se comportent différemment à l'égard des combinaisons diazoïques. On ne réussit pas à préparer de couleurs oxyazoïques avec le β-dinaphtol, tandis que l'α-dinaphtol s'unit avec la plus grande facilité à deux molécules de diazo dérivé. Avec le chlorure de diazobenzol, par exemple, on obtient un pigment rouge de la formule :



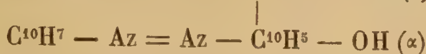
$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^5.OH\ (\alpha)$$

$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^5.OH\ (\alpha).$$

Avec le chlorure d'α-diazonaphtaline, on obtient un rouge violacé de la formule :



$$C^{10}H^7 - Az = Az - C^{10}H^5 - OH\ (\alpha)$$



$$C^{10}H^7 - Az = Az - C^{10}H^5 - OH\ (\alpha)$$

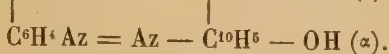
et ainsi de suite avec tous les autres diazodérivés connus.

Les nuances des couleurs azoïques ainsi obtenues ressemblent beaucoup à celles des couleurs correspondantes préparées avec l'α-naphtol et offrent des propriétés tinctoriales analogues.

Je n'ai pas réussi à combiner une molécule d'α-dinaphtol avec une molécule seulement de diazodérivé. Lorsque l'on met en présence, par exemple, 1 molécule de chlorure de diazobenzol avec une molécule d'α-dinaphtol, on obtient la combinaison dont nous venons d'indiquer la formule, tandis que la moitié de l'α-dinaphtol demeure libre.

On a préparé de même une matière colorante violette en combinant l'α-dinaphtol avec le chlorure de tétrazodiphényle. Cette couleur a pour formule :

$$C^6H^4\,Az = Az - C^{10}H^5 - OH\ (\alpha)$$



$$C^6H^4\,Az = Az - C^{10}H^5 - OH\ (\alpha).$$

J'ai préparé avec l'α-dinaphtol un acide tétrasulfonique, et j'étudie en ce moment les matières colorantes azoïques que l'on peut en dériver.

Couleurs d'aniline solubles dans la benzine.

Brevet D. P. n° 38783.

Par Armand Muller-Jacobs, à New-York.

(*Chemische Industrie*, 1887, p. 153.)

Les précipités formés par les sels métalliques (alun, sulfate de zinc, etc.), dans les solutions de savons de résine, entraînent avec eux les matières colorantes qui se trouvent dissoutes dans la liqueur en même temps que le savon. Ceci s'applique surtout aux matières colorantes dérivées du goudron de houille à caractère basique, telles la fuchsine, la safranine, le violet de Paris, le vert malachite, etc. On obtient ainsi des savons métalliques, résinates d'alun, de zinc, colorés, qui offrent la propriété de se dissoudre avec leur couleur dans les solvants neutres comme la benzine, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, et peuvent servir à la coloration de vernis à l'huile, de solutions de caoutchouc, etc.

Voici un exemple de préparation d'un savon coloré de ce genre.

Dans une marmite à double fond de vapeur, on introduit :

Colophane	30 livres.
Eau	200 —
Soude cristallisée (cristaux de soude)	10 —
Hydrate de sodium (solide?)	3 —

On poursuit l'ébullition jusqu'à ce qu'il se soit produit une dissolution claire. On étend ensuite, dans un bac en bois avec 100 livres d'eau et l'on ajoute de 1 à 5 livres d'une couleur d'aniline, dissoute, suivant sa nature, dans l'eau ou dans l'alcool. On verse maintenant, peu à peu, dans la liqueur, la solution du sel métallique, jusqu'à ce que la masse soit devenue épaisse et cesse d'écumer par l'agitation. Il faut pour cela :

Sulfate d'alumine, environ	7 livres 1/2
Sulfate de zinc	10 livres.

Le précipité fortement coloré est recueilli sur filtre. Il peut être employé à l'état de pâte lavée, pour couleur d'impression, soit pour étoffes, soit pour papiers peints.

Pour les autres emplois indiqués ci-dessus, on sèche à une température qui ne doit pas dépasser 50° centigrades. Il est alors facilement soluble dans les solvants neutres, benzine, sulfure de carbone, etc., auxquels il communique sa brillante coloration.

Fabrication industrielle des bleus de diphénylamine.

Par le docteur Paul Schoop, professeur à l'École polytechnique de Riga.

(Extrait de *Zeitschrift für die chemische Industrie*, mai 1887.)

Les bleus de diphénylamine sont restés jusqu'à ce jour les plus intéressants de tous les pigments bleus artificiels. Ils se distinguent des bleus préparés avec la rosaniline par la pureté et l'éclat de leurs nuances. On sait que les bleus sont d'autant plus recherchés que leurs reflets sont plus verdâtres, que leurs nuances s'éloignent davantage de la partie rouge du spectre. Or, à quelque degré de pureté que l'on pousse un bleu obtenu en phénylant la meilleure « rosaniline pour bleu », on n'obtient jamais qu'un bleu à l'alcool relativement violacé. Avec la même rosaniline, l'orthotoluidine fournit un bleu encore plus rouge; la paratoluidine, au contraire, un bleu se rapprochant du bleu de diphénylamine à reflet verdâtre.

Cette dernière observation ne date que d'une sixaine d'années ; elle avait sans doute échappé pendant si longtemps parce que, fait remarquable, toutes les fuchsines ne fournissent pas de bleu avec la paratoluidine. Quoi qu'il en soit, elle a conduit à une fabrication développée de bleus de rosaniline paracrésylés et restreint par cela même la production des bleus de diphénylamine. Néanmoins, ceux-ci conservent encore, pratiquement, un certain intérêt, indépendamment de celui qui s'y rattache au point de vue de la science pure.

Le bleu de diphénylamine n'a fait l'objet d'aucune recherche scientifique et les données que l'on trouve éparses dans les traités spéciaux et dans les ouvrages de chimie générale sont loin d'être précises et concordantes.

Tous ceux qui ont travaillé cette couleur ont été frappés des contradictions qu'offrent les faits et les propriétés du bleu de diphénylamine avec l'hypothèse qui a encore cours généralement et qui admet l'identité de ce bleu avec la triphényle pararosaniline.

Dans l'ouvrage de R. Meyer sur « sur les couleurs organiques artificielles », Noelting se prononce contre l'identité du bleu de diphénylamine et du bleu de rosaniline.

Dans l'ouvrage de G. Schulz, on trouve des conclusions diamétralement opposées ; non seulement cet auteur identifie le bleu de diphénylamine, préparé avec l'acide oxalique et la diphénylamine, avec un bleu obtenu en oxydant au moyen de chlorure de cuivre un mélange de diphénylamine et de dicrésylamine; mais, bien mieux, ces deux bleus se confondent avec la triphényle pararosaniline, etc.

Nietzki, dans le dictionnaire de Ladenburg, se contente de dire, ce qui est la vérité, que la constitution du bleu de diphénylamine est encore inconnue.

Nous allons décrire en détail la fabrication de ce bleu, telle qu'elle était pratiquée, il y a cinq ans, dans une importante fabrique de couleurs.

Fabrication du bleu de diphénylamine à l'alcool.

La cuite du bleu de diphénylamine se fait dans une marmite cylindrique en cuivre, dont le fond, en calotte sphérique, avec une épaisseur de 5 millimètres, est fixé sur une calotte sphérique de moindre rayon, en fonte de 30 millimètres, de telle façon qu'il existe entre ces deux plaques un espace vide d'environ 40 millimètres dans l'axe de l'appareil. C'est dans cet espace qu'au moyen d'une tuyauterie appropriée, on peut diriger de la vapeur sous pression, pour porter la charge à la température de réaction, ou, au besoin, de l'eau froide. A la partie inférieure se trouve un robinet de vidange du double fond.

Le couvercle de l'appareil est en deux pièces dont l'une fixe, occupant un peu plus de la moitié de la surface, est percée d'une ouverture garnie d'une boîte à étoupes livrant passage à l'arbre de l'agitateur disposé dans l'axe de l'appareil et mu verticalement de haut en bas au moyen d'un excentrique. L'autre partie du couvercle est mobile et sert au remplissage et à la vidange. L'agitateur est formé par une plaque de cuivre, qui s'appuie exactement sur le fond de la marmite, percée de trous et qui se meut, comme nous l'avons dit, de haut en bas et de bas en haut. Ce système d'agitateur est bien préférable à celui des ailettes, quelle que soit leur disposition, animées d'un mouvement de rotation.

A la partie fixe du couvercle est adapté un tuyau de dégagement qui livre passage aux gaz formés pendant la réaction : vapeurs d'eau, d'acides oxalique et formique, de diphénylamine, gaz carbonique et oxyde de carbone. Ce tube se recourbe et descend presque jusqu'au fond d'un fût en bois où se condensent les vapeurs de diphénylamine, d'acide oxalique, etc.

On charge dans l'appareil, dont la capacité totale est d'environ 125 litres, 25 kilogrammes de diphénylanime, et l'on chauffe en faisant arriver la vapeur d'un générateur dans le double fond. Lorsque la température de la diphénylamine fondue atteint 110°, on commence à y introduire peu à peu l'acide oxalique, de façon à avoir ajouté la totalité de ce réactif, soit 50 kilogrammes dans l'espace d'une heure environ. A ce moment, la température doit être de 125° environ et monter peu après à 130-132° (2 atmosphères et demie), où il faut la maintenir pendant 8 à 9 heures.

Dès que le mélange est effectué, la masse commence à se colorer en bleu verdâtre, en même temps qu'il se dégage d'une façon continue des vapeurs d'eau et un mélange de gaz carbonique et oxyde de carbone à volumes égaux. Peu à peu, la cuite vire au bleu foncé et, vers la fin, au bleu noir.

Un dégagement trop rapide de gaz, indice d'une élévation de la température, n'a d'autre effet que d'augmenter les pertes d'acide oxalique par entraînement, sans aucun profit pour le rendement en matière colorante.

Lorsque la cuite est à point, ce que reconnaît facilement le chimiste ou l'ouvrier occupé à cette fabrication, on verse dans la marmite 60 litres d'eau chaude et on laisse bouillir pendant un quart d'heure environ. Pendant ce temps, on porte 100 litres d'eau à l'ébullition, dans une grande marmite en cuivre, à double fond ; on y verse le produit de la cuite que l'on transporte dans les seaux, et l'on agite soigneusement pendant un quart d'heure, après avoir arrêté la vapeur. Dans le double fond de cette grande marmite, on fait maintenant circuler de l'eau froide, pour abaisser vivement la température de la décoction et, au bout d'une demi-heure environ, on peut enlever la dissolution surnageante claire, d'acide oxalique que l'on passe dans un bac en bois voisin. On lave encore une fois, de la même façon, en malaxant tout le temps avec une batte en bois pour agglomérer le produit de manière à pouvoir soutirer complètement cette fois la liqueur oxalique.

Pour retrouver l'acide oxalique des eaux du lavage, on les concentre dans un bac de bois peu profond, doublé de plomb, dont le fond est occupé par un serpentin de plomb où circule de la vapeur. Lorsque la liqueur est concentrée à cristallisation, on la passe au cristallisoir en bois plombé.

Le produit de la cuite est encore décoctionné une troisième fois avec une soixantaine de litres d'eau, et ces eaux, peu chargées d'acide oxalique, sont conservées pour être employées au premier lavage d'une opération suivante.

En tout, on emploie au lavage près de 400 litres d'eau. La quantité d'acide oxalique retrouvé est de 52 à 54 pour 100 de la quantité mise en charge.

Le bleu brut, une masse bleue noire, molle, passe maintenant à la purification.

Le procédé que nous venons de décrire s'applique à la préparation du bleu à l'alcool appelé à être transformé en bleu coton verdâtre, du type le plus recherché par les teinturiers. Si le bleu doit être employé *à l'alcool*, il vaut mieux maintenir la température durant la cuite à quelques degrés plus bas, à 125-127°, toutes autres circonstances égales d'ailleurs; la nuance du bleu de diphénylamine à l'alcool ainsi obtenu est un peu plus rougeâtre, mais aussi plus fraîche et plus vive.

On purifie toujours ensemble le produit de plusieurs cuites. Nous supposons réunis les produits de deux opérations dans une grande marmite émaillée de 250 à 300 litres, munie d'un agitateur à palettes, fixé à son couvercle, lequel s'enlève au moyen d'une poulie. En chauffant doucement le bleu brut, on l'amène à fondre, vers 55° et l'on ajoute peu à peu 15 litres d'alcool fort à 95-96 pour 100.

Lorsque la masse est bien fluide, on verse encore dans la marmite 175 litres de même alcool. On ajoute maintenant de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'une goutte de liquide ne colore plus le papier à filtrer qu'en bleu clair; il en faut, pour cela, de 6 à 7 litres, suivant que l'on veut filtrer immédiatement ou laisser le dépôt s'effectuer plus lentement; dans ce dernier cas, le bleu est toujours plus pur. Au bout de 2 à 12 heures, on passe la liqueur alcoolique sur un filtre de coton, on ajoute au bleu précipité 100 litres de nouvel alcool, on malaxe bien et on laisse de nouveau reposer pendant quelques heures; finalement, on jette le bleu sur le filtre.

On le reprend maintenant, dans la même marmite, par 100 litres d'alcool à 96 pour 100, que l'on porte peu à peu jusqu'à l'ébullition et que l'on additionne par petites portions d'une solution alcoolique de soude caustique préparée avec 12 kilogr. 5 de soude solide et 100 litres d'alcool. La saturation est à point lorsqu'une baguette de verre trempée dans la liqueur ressort colorée en rouge clair et ne bleuit plus lorsque l'alcool s'est évaporé. Il faut pour cela de 7 à 8 litres de la liqueur ci-dessus. On continue à chauffer doucement, de façon à maintenir l'alcool à quelques degrés seulement au-dessous de son point d'ébullition et en agitant toujours pendant une heure environ, puis on laisse reposer pendant 24 heures au moins pour permettre aux diverses impuretés de se déposer ou de se séparer.

On décante alors la liqueur et on la porte dans uue marmite émaillée fixée dans une caisse avec circulation d'eau ; on chauffe jusque vers 55° et l'on ajoute peu à peu l'acide chlorhydrique nécessaire pour que la liqueur absorbée par un papier à filtrer n'y laisse plus qu'une tache bleu clair; ordinairement, pour les quantités dont nous parlons, il faut de 2 à 3 litres d'acide.

Lorsque la liqueur, refroidie par un courant d'eau extérieur, ne marque plus que 24-25° centigrades, on la filtre, et l'on exprime et sèche le précipité qui constitue le bleu à l'alcool purifié. Rendement de 8 à 10 pour 100 de la diphénylamine mise en réaction.

La partie non dissoute par l'alcool alcalin est réunie à plusieurs fractions semblables d'autres purifications et digérée à nouveau avec de l'alcool. On obtient ainsi encore un peu de bleu à l'alcool.

Enfin, avant de traiter pour la diphénylamine les liqueurs alcooliques acidulées, on les conserve pendant 3 ou 4 jours et l'on recueille la petite quantité de bleu de diphénylamine qu'elles déposent encore.

Le bleu de diphénylamine à l'alcool se présente, à l'état de chlorhydrate, sous la forme d'une poudre violette rouge, insoluble dans l'eau, très aisément soluble au contraire dans l'alcool. De même que pour les bleus de rosaniline, le bleu de diphénylamine à l'alcool fournit des tons beaucoup plus vifs que les produits solubles à l'eau que l'on

en dérive par sulfoconjugaison ; les teinturiers sur soie l'emploient quelquefois pour cette raison. Mais la grande majorité du bleu de diphénylamine est solubilisée par l'introduction dans la molécule d'un ou plusieurs groupes sulfuryles.

Avant de passer à l'étude de cette solubilisation, disons quelques mots de la régénération de la diphénylamine dissoute dans les liqueurs alcooliques acides de la purification du bleu.

On réunit les alcools acides de plusieurs opérations, on les neutralise par la soude et on distille. Lorsqu'il cesse de se condenser de l'alcool, on ajoute au résidu de l'alambic environ 10 fois le poids de la diphénylamine d'eau chaude et l'on fait bouillir pendant une heure environ, puis on laisse reposer et l'on soutire la diphénylamine rassemblée sous forme d'huile au bas du vaisseau. Les eaux sont abandonnées au refroidissement et fournissent encore un peu de diphénylamine concrète. Quant au produit soutiré, on le passe dans une marmite disposée pour distiller par entraînement avec de la vapeur d'eau surchauffée (1).

Cet alambic est chauffé à feu direct, ou mieux au bain d'huile ; lorsque la diphénylamine contenue est chauffée à 230° environ, on y fait passer un courant de vapeur d'eau fortement surchauffée. On recueille à part les premières portions ; on change le récipient lorsque le distillat se concrète en masse dure, sèche au toucher. On sépare de même les queues de distillation de nuance jaune et grasses au toucher. Têtes et queues représentent environ 6 kilogrammes pour 172 à 174 kilogrammes de diphénylamine pure, représentant 85 à 88 pour 100 de la diamine mise en réaction.

Bleus solubles.

Bleu soie. — On porte peu à peu 10 kilogrammes de bleu à l'alcool dans 45 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé ; la température s'élève d'elle-même à 40-45° centigrades ; on la pousse alors pendant une heure et demie à 70-75°, jusqu'à ce qu'un échantillon de liqueur donne avec l'ammoniaque *froide* une solution limpide verte.

On verse alors dans 4 à 5 parties d'eau ; le bleu sulfoconjugué se sépare, on le lave à fond. Si l'opération est bien réussie, les eaux de lavage doivent passer complètement incolores. On délaie maintenant la pâte de bleu lavé dans 2 ou 3 fois son volume d'eau, on chauffe doucement au bain-marie et l'on ajoute de la lessive de soude jusqu'à dissolution ; une baguette de verre plongée dans la liqueur doit offrir une teinte bleu verdâtre. Il faut pour cela environ 3 litres de lessive à 36.5 pour 100. Un excès d'alcali fait virer au gris la nuance de la dissolution ; dans ce cas, on ramène au bleu verdâtre avec du carbonate d'ammoniaque.

La liqueur est concentrée à basse température, et lorsqu'elle a pris une consistance sirupeuse, elle est étendue sur des plaques de tôle émaillée, chauffées jusqu'à parfaite dessiccation dans une chambre chaude à 40-60° centigrades.

Bleu alcalin (bleu Nicholson), plus spécialement employé à la teinture de la laine. On attaque 10 kilogrammes de bleu à l'alcool par 45 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Beaumé et l'on chauffe pendant 3 heures à 60-65°. Quelques gouttes de liqueur sulfurique doivent donner avec l'eau un précipité incomplètement soluble dans l'ammoniaque à froid, mais soluble dans l'ammoniaque à 50 pour 100 chaud.

On finit comme pour le produit précédent.

L'important, pour le bleu alcalin comme pour le bleu soie, c'est de chauffer lentement, de bien remuer et de prélever des tâtes fréquentes.

Bleu coton. — Voici, comme exemple, la marche d'une opération :

On introduit rapidement 20 kilogrammes de bleu à l'alcool dans 110 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé. A 9 heures 3/4, on commence à chauffer.

---

(1) Pour les dispositifs des divers appareils, marmites à cuite, à purification, alambic, réchauffeur de vapeur, etc., voir le Mémoire original dans *Zeitschrift für die chemische Industrie*, où ils sont figurés et décrits avec détails.

A 10 heures 45, la température est à 85° centigrades.

A 11 heures 15, la température est à 95° centigrades.

A ce moment, une tâte se dissout à peu près complètement dans l'eau froide.

A midi (température 100°), la tâte se dissout totalement dans l'eau froide; on cesse de chauffer.

A 2 heures 30, on remplit la marmite d'eau froide; l'acide bleu sulfonique précipite formant une bouillie claire.

Après refroidissement, on jette sur filtre et on laisse le liquide mère acide, à peine coloré en bleu, s'égoutter pendant la nuit. Le lendemain, on exprime avec précaution le contenu du filtre, on délaie la pâte dans 2 à 3 volumes d'eau et l'on ajoute du lait de chaux jusqu'à ce que la couleur vire au vert et qu'après une demi-heure d'ébullition, un papier à filtre plongé dans la liqueur en ressorte incolore.

On filtre pour séparer le gypse que l'on lave en le faisant bouillir encore à deux reprises avec le même volume d'eau. La dernière liqueur est réservée pour dissoudre le produit d'une opération suivante.

Les liqueurs filtrées sont concentrées dans une marmite en fer et traitées, lorsque leur volume est réduit au cinquième environ, par du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à coloration bleue. On filtre pour séparer le carbonate de calcium et on poursuit l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse dans un vase en cuivre. Finalement, on étend le produit sur des plaques de tôle émaillée et l'on sèche dans une chambre chaude.

Rendement : 22 kilogrammes de bleu coton pour 20 kilogrammes de bleu à l'alcool.

Voici quelques observations et expériences pratiques qui offrent de l'intérêt pour la fabrication du bleu à l'alcool :

On n'a aucun avantage à forcer la dose d'acide oxalique, car si l'on augmente un peu le rendement, la perte d'acide oxalique s'accroît en même temps dans des proportions telles qu'il n'y a aucune économie réelle.

La décomposition de l'acide oxalique en CO et CO^2, qui occasionne la perte assez sensible de ce réactif, croît avec la température. Toutefois, il est impossible de l'éviter, car, à basse température, la réaction de l'acide oxalique sur la diphénylamine engendre des produits tout différents. On a chauffé, par exemple, 1 partie de diphénylamine et 2 parties d'acide oxalique à 100° pendant 150 heures. Dès les premières heures, la masse se colore en bleu et elle finit par prendre l'éclat cuivré. On n'extrait de cette cuite que des traces d'acide oxalique (la plus grande partie de ce réactif s'est volatilisée). La résine épuisée à l'eau est presque totalement insoluble dans l'alcool.

On a essayé d'employer l'acide oxalique anhydre; chargé : 50 kilogrammes de diamine, 100 kilogrammes d'acide oxalique anhydre. Obtenu : 9 kil. 8 de bleu à l'alcool ayant fourni 10 kil. 8 de bleu coton légèrement plus rouge que le bleu moyen.

Diphénylamine régénérée brute, 37 kilogrammes; acide oxalique retrouvé, 37 kil. 7.

On a chargé 50 kilogrammes de diphénylamine et 140 d'acide oxalique et chauffé pendant 9 heures à 134°. Rendement : 10 kil. 2 de bleu à l'alcool et 10 kil. 0 de bleu coton au type.

Quatre opérations semblables à la précédente ont fourni : 40 kilogrammes de bleu coton, 127 kilogrammes de diphénylamine purifiée, 180 kilogrammes d'acide oxalique cristallisé. D'après cela on calcule, pour 1 kilogramme de matière colorante, 1 kil. 9 de diphénylamine et 9 kil. 5 d'acide oxalique.

BREVETS PRIS A BERLIN CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES EN MAI 1887. (*Suite* d'août, p. 967.)

(*Suite* d'août, p. 967.)

Brevet A n° 1646.

Inscrit le 29 mars 1887. — Exposé le 9 mai 1887.

Perfectionnement dans la préparation des couleurs azoïques mixtes obtenues avec la benzidine ou la tolidine et l'acide β-naphtylaminedisulfonique.

Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.

Objets du brevet :

I. — Combinaison d'une molécule d'un sel de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle avec une molécule d'acide α-naphtylaminedisulfonique R, pour former un produit intermédiaire qui contient encore un groupe diazoïque actif, et peut, en conséquence, fixer encore une molécule d'une amine ou d'un phénol.

II. — Préparation de matières colorantes par la combinaison du produit de passage obtenu suivant I, avec l'α ou la β-naphtylamine, en acide α ou β-naphtylaminemonosulfonique, le phénol, l'α ou le β-naphtol.

Description :

Exemple I. — *Benzidine, acide β-naphtylaminedisulfonique R et β-naphtylamine.*

On diazote, suivant les procédés connus :

Benzidine	9 kil. 2

et l'on fait agir la liqueur tétrazoïque sur une dissolution préparée avec :

β-naphtylaminedisulfonate de sodium	17 kil. 5
Acétate de sodium	20 kilogrammes.
Eau	500 litres.

La combinaison intermédiaire se sépare à l'état de gelée rouge foncé; la réaction est complète au bout d'une demi-heure environ. On ajoute maintenant une liqueur composée avec :

β-naphtylamine	8 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	12 kilogrammes.
Eau	500 litres.

Le magma gélatineux se liquéfie peu à peu en se colorant davantage, et, après une douzaine d'heures, il ne reste plus de diazodérivé actif. On ajoute :

Sel de soude	12 kilogrammes.

et l'on chauffe de manière à obtenir une liqueur claire que l'on filtre et que l'on précipite par le sel marin.

Au lieu d'employer la naphtylamine à l'état de sel dissous dans l'eau, on peut la mettre en réaction, comme base libre, en solution dans l'alcool.

La matière colorante ainsi obtenue teint le coton à la façon du rouge Congo, mais fournit des nuances plus résistantes à l'action des acides libres.

EXEMPLE II. — *Benzidine, acide β-naphtylaminedisulfonique R et acide β-naphtylaminemonosulfonique.*

En remplaçant dans la préparation, suivant l'exemple I, la solution de β-naphtylamine par une liqueur contenant :

Naphtylaminemonosulfonate de sodium	14 kilogrammes.
Dans eau	500 litres.

on obtient une matière colorante qui teint également le coton non mordancé en nuances rouges bien fournies et résistantes à l'acide libre.

L'acide naphtylaminemonosulfonique employé est celui que l'on obtient suivant les indications de notre brevet P. R., n° 22547.

EXEMPLE III. — *Benzidine, acide β-naphtylaminedisulfoniqne R et phénol.*

La gelée rouge qui résulte de l'action d'une molécule de tétrazodiphényle sur une molécule d'acide β-naphtylaminedisulfonique est mélangée à une liqueur de :

Phénol	5 kilogrammes.
Lessive de soude caustique à 40° Baumé	7 —
Sel de soude	11 —
Eau	500 litres.

La matière colorante se forme aussitôt; on la déplace par le sel marin.

Elle teint le coton en orangés vifs.

EXEMPLE IV. — *Benzidine, acide β-naphtylaminedisulfonique R et α-naphtol.*

En remplaçant dans la préparation, suivant l'exemple III, les 5 kilogrammes de phénol par 8 kilogrammes d'α-naphtol, on obtient une couleur qui teint le coton en orangés bruns.

Dans tous ces exemples, on peut remplacer la benzidine par la tolidine. Les matières colorantes obtenues ressemblent aux précédentes et jouissent des mêmes propriétés.

Brevet E n° 1897.

Inscrit le 24 janvier 1887. — Exposé le 9 mai 1887.

Préparation d'un acide α-α-naphtolmonosulfonique, de l'α-α-dioxynaphtaline et de ses acides mono ou disulfoniques.

Par EWER et PICK, à Berlin, W.

Objets du brevet :

I. — Préparation d'acide α-α-naphtolsulfonique en chauffant l'acide α-α-naphtalinedisulfonique avec des alcalis caustiques. L'acide α-α-naphtalinedisulfonique en question est celui qui s'obtient en attaquant la naphtaline par la chlorhydrine sulfurique ou par l'acide sulfurique fumant, à froid ou à une douce chaleur, et qui fournit, avec les alcalis fondants, une dioxynaphtaline dont le point de fusion est situé à 258°-260°.

II. — Préparation d'α-α-dioxynaphtaline par fusion de l'acide α-α-naphtalinedisulfonique ou de l'acide α-α-naphtolsulfonique de I avec des alcalis caustiques.

III. — Préparation d'acides mono et disulfoniques de l'α-α-dioxynaphtaline par l'attaque de l'α-α-dioxynaphtaline au moyen d'acide sulfurique concentré ou fumant, ou de chlorhydrine sulfurique, ou de mélange d'acide sulfurique, avec des pyrosulfates ou des pyrophosphates alcalins, de l'anhydride phosphorique ou des phosphates anhydres.

Description :

Les acides disulfoniques de l'α-α-dioxynaphtaline s'obtiennent en chauffant pendant une dizaine d'heures à 100°-160° la dioxynaphtaline avec 2 ou 3 parties d'acide sulfurique concentré, ou bien en introduisant la dioxynaphtaline dans l'acide sulfurique fumant et chauffant doucement pour achever la réaction. On n'a pas réussi à isoler et à caractériser les acides copulés qui prennent naissance dans cette réaction et qui se décomposent facilement, aussi bien à l'état libre qu'à l'état de sels.

L'α-α-dioxynaphtaline et ses acides sulfoconjugués engendrent, avec les tétrazodérivés du diphényle ou de ses homologues, des couleurs remarquables par les nuances bleues qu'elles communiquent aux fibres végétales, coton, lin ou jute en bains alcalins.

Exemples :

I. — *Préparation de l'acide α-α-naphtolsulfonique.*

Dans une marmite en fonte munie d'un agitateur, on chauffe en remuant continuellement :

Acide α-α-naphtalinedisulfonique (sel de sodium).............	100 kilogrammes.
Soude caustique..	3 à 400 kilogrammes.

La masse est maintenue, pendant quelques heures, à 160° à 190°, puis étendue de 1500 litres d'eau et faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

La liqueur filtrée chaude laisse déposer par le refroidissement la presque totalité de l'acide α-α-naphtolsulfonique, sous forme de sel de sodium, en cristaux blancs. Après quelques cristallisations, ce sel se présente en petits prismes pointus parfaitement incolores.

II. — *Préparation de l'α-α-dioxynaphtaline.*

On traite comme précédemment :

α-α-naphtalinedisulfonate de sodium........................	100 kilogrammes.
Ou bien α-α-naphtolsulfonate de sodium....................	120 —
Par soude caustique.....................................	3 à 400 kilogrammes.

et l'on chauffe à 220° à 260°, à l'air libre, ou bien en autoclave avec addition d'autant d'eau qu'il est nécessaire pour former une bouillie suffisamment fluide.

On reconnaît la fin de la réaction en dissolvant dans 200 centimètres cubes d'eau environ 5 grammes du produit de la fusion; on divise la liqueur en deux portions égales que l'on filtre et laisse refroidir. A l'une des portions, on ajoute du bicarbonate de sodium jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble; il faut pour cela environ 7 grammes de bicarbonate, puis on y fait couler une dissolution de chlorure de tétrazodiphényle, jusqu'à ce que l'auréole claire que l'on obtient en déposant une goutte de l'essai sur du papier à filtrer, se colore légèrement en brun au contact d'une dissolution de naphtionate de sodium.

Là-dessus, on ajoute la seconde portion de 100 centimètres cubes de liquide, puis encore 10 grammes de bicarbonate de sodium. Si la fusion est à point, toute la matière colorante de l'essai doit se séparer en flocons bleus et le liquide ne doit point rester coloré en violet.

Lorsque la réaction est achevée, on verse directement le produit de la fusion dans la quantité calculée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Par le refroidissement, la dioxynaphtaline se sépare en flocons denses presque blancs.

III. — *Préparation de l'acide monosulfonique de l'α-α-dioxynaphtaline.*

On mélange :

Dioxynaphtaline finement pulvérisée........................	50 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66°....................................	100 —

On chauffe doucement le mélange jusqu'à ce que le chlorure de tétrazodiphényle ne produise plus, avec un échantillon prélevé dans la masse, de flocons bleus insolubles dans l'eau chargée de sel de soude. A ce moment, l'acide sulfonique est formé; on dissout la masse dans l'eau, on neutralise avec un lait de chaux et on filtre pour séparer le gypse; on lave ce dernier à l'eau chaude, on concentre les liqueurs réunies et on les traite par la quantité nécessaire de carbonate de sodium; après séparation du carbonate de calcium, on les emploie directement à la production des matières colorantes.

IV. — *Préparation de l'acide disulfonique de l'α-α-dioxynaphtaline.*

On mélange comme précédemment :

α-α-dioxynaphtaline finement pulvérisée	50 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66°	100 à 250 kilogrammes.

On chauffe pendant une dizaine d'heures à 100°-160°. L'acide formé est isolé suivant les méthodes connues.

Au lieu d'acide sulfurique concentré, on peut employer l'un ou l'autre des agents de sulfoconjugaison aujourd'hui usités.

Si l'on se sert d'acide sulfurique fumant ou de chlorhydrine sulfurique, les réactions s'achèvent à la température ordinaire.

Brevet O n° 881.

Inscrit le 27 mai 1886. — Exposé le 12 mai 1887.

Préparation de couleurs azoïques par la réaction des chlorures de tétrazodiphényle et de tétrazoditolyle sur les métadiamines aromatiques et leurs acides sulfoconjugués.

Par K. Œhler, à Offenbach.

Objets du brevet :

I. — Matière colorante obtenue en faisant réagir les sels de tétrazodiphényle et de tétrazoditolyle sur la métaphénylènediamine, la métatoluylènediamine et la métaxylylènediamine, et transformation des composés obtenus en acides sulfocongués.

II. — Matière colorante obtenue en faisant réagir les acides tétrazodiphényles et tétrazoditolyledisulfoniques sur les métadiamines indiquées en I.

III. — Préparation de matières colorantes par la réaction des acides disulfoniques du tétrazodiphényle ou du tétrazoditolyle sur les métadiamines indiquées en I.

Exemples :

1. — *a.* On prépare une solution de chlorure de tétrazodiphényle avec :

Chlorhydrate de benzidine	28 kil. 2
Eau	500 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	25 kilogrammes.
Nitrite de sodium	14 —

et l'on verse cette solution dans une liqueur bien refroidie de :

Métaphénylènediamine	21 kil. 6.
Eau	2000 litres.
Soude calcinée	16 kilogrammes.

La matière colorante qui se forme se sépare aussitôt en flocons bruns noirs que l'on recueille sur filtre, lave, exprime et sèche.

b. Pour solubiliser cette matière colorante, on la traite par l'acide sulfurique dans la proportion de 1 partie de couleur sèche pour 3 parties d'acide, et l'on laisse digérer, à température modérée, jusqu'à ce que la solubilisation soit complète. La couleur rouge violette de la liqueur sulfurique passe peu à peu au bleu violet; on l'étend d'eau; l'acide sulfoconjugué se sépare en flocons presque insolubles, que l'on recueille, lave, etc. Son sel de sodium se dissout aisément dans l'eau.

Si, dans l'exemple ci-dessus, on remplace le chlorhydrate de benzidine par :

Chlorhydrate de tolidine	31 kilogrammes.

ou bien la phénylènediamine par :

Toluylènediamine	24 kil. 4
Ou xylylènediamine	27 kil. 2

on obtient des matières colorantes analogues à la première, qui se solubilisent de la même manière et s'en distinguent seulement par leurs nuances un peu plus rougeâtres.

II. — On prépare le tétrazodérivé de l'acide benzidinedisulfonique (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, XIV, p. 300) avec :

Acide benzidinedisulfonique	34 kil. 4
Eau	500 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	25 kilogrammes.
Nitrite de sodium	14 —
En refroidissement avec glace	Q. S.

En faisant couler lentement cette liqueur dans une solution préparée avec :

Métaphénylènediamine	21 kil. 6
Soude calcinée	26 kilogrammes.
Eau	2000 litres.

il se sépare aussitôt des flocons bruns rouges d'une matière colorante insoluble. que l'on lave, exprime et sèche.

De même que dans l'exemple I, on peut remplacer ici la métaphénylènediamine par ses homologues, et la benzidine sulfoconjuguée par la tolidine sulfoconjuguée (37 kil. 2).

Les matières colorantes obtenues sont toutes solubles dans l'eau alcaline.

III. — On fait réagir comme précédemment une liqueur préparée avec :

Sulfate de benzidine	28 kil. 2
Eau	500 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	25 kilogrammes.
Nitrite de sodium	14 —

sur une solution maintenue faiblement alcaline de :

Métaphénylènediaminedisulfonate de sodium	42 kilogrammes.
Eau	1000 litres.

Pour que la réaction soit complète, il faut un certain temps de contact; on précipite ensuite la matière colorante par le sel marin, on filtre, exprime et sèche.

La matière colorante ainsi obtenue teint sur bain alcalin le coton non mordancé en nuances rouges orangées.

Avec le sulfate de tolidine (31 kilogrammes), toutes autres conditions égales d'ailleurs, on obtient une couleur de nuance un peu plus jaunâtre. Au contraire, en substituant à la métaphénylènediamine sulfoconjuguée l'un de ses homologues, métatoluylènediamine disulfoconjuguée ou métaxylylènediamine disulfoconjuguée, on obtient des colorants plus rouges.

Brevet A n° 1636.

Inscrit le 4 mars 1887. — Exposé le 16 mai 1887.

Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes brevetées par les patentes n^os 28753 et 35615.

Deuxième addition au brevet n° 28753.

ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objets du brevet :

I. — Préparation de combinaisons diazoamidées par la combinaison de 1 molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle avec 1 molécule d'acides amidoazobenzolmonosulfonique, amidoazotoluènedisulfonique, amidoazoxylènemonosulfonique ou amidoazoxylènedisulfonique.

II. — Préparation de matières colorantes décrites dans les brevets n^os 28753 et 35615, par la réaction des diazoamidodérivés obtenus suivant I sur l'α et la β-naphtylamine ou leurs acides mono et disulfoniques.

Description :

Nous avons reconnu que les matières colorantes, réservées par nos brevets antérieurs, s'obtiennent aussi bien avec certains diazoamidodérivés qui se dédoublent aisément qu'avec les sels du tétrazodiphényle ou du tétrazoditolyle. On obtient des diazoamidodérivés de ce genre en combinant le tétrazodiphényle ou le tétrazoditolyle avec l'acide amidoazobenzolsulfonique ou ses homologues.

La combinaison s'opère par le contact des deux générateurs, pris à raison de 1 molécule de tétrazodérivé pour 2 molécules d'acide amidoazosulfonique, en présence d'acétate de sodium ou d'un sel alcalin approprié; il se forme dans ces circonstances un précipité qui, lorsque l'on vient à chauffer le liquide ou qu'on l'abandonne longtemps à lui-même, se décompose à la façon des diazoamidodérivés. Mais si l'on introduit le précipité récemment préparé dans la dissolution d'un sel d'un acide naphtylaminesulfonique, la combinaison diazoamidée se dédouble et le tétrazodérivé se porte sur l'acide naphtylaminesulfonique, avec lequel il engendre une matière colorante de la classe de celles réservées par nos brevets précités, tandis que l'acide amidoazosulfonique se trouve régénéré.

On transforme, par exemple, en sel de tétrazodiphényle :

Benzidine	18 kil. 4

et l'on mélange cette liqueur avec une dissolution contenant :

Amidoazobenzoldisulfonate de sodium	40 kilogrammes.
Acétate de sodium	40 —

Après un court instant, la combinaison diazoamidée se dépose en un fin précipité brunâtre. Après une heure environ, la réaction est complète. On recueille le précipité et on le met en suspension dans une solution de :

Naphtionate de sodium	70 kilogrammes.

On agite ce mélange mécaniquement pendant une douzaine d'heures; au bout de ce temps, il s'est pris en une sorte de gelée brune très foncée, qui se dissout en rouge orangé par addition de soude et élévation de température.

La liqueur contient simultanément deux matières colorantes : le rouge Congo formé et le jaune acide régénéré (amidoazobenzoldisulfonate de sodium). En ajoutant de l'acide chlorhydrique, l'acide du Congo se déplace; on le sépare par filtration et lavage de

l'acide amidoazobenzoldisulfonique soluble. L'acide insoluble est transformé en sel de sodium, et ce dernier, déplacé par le sel marin, lavé, exprimé et séché, constitue la matière colorante sous sa forme commerciale.

Brevet K n° 5357.

Inscrit le 14 février 1887. — Exposé le 18 mai 1887.

Emploi des fluorures doubles d'antimoine et des métaux alcalins comme agents de mordançage pour la teinture et l'impression.

Par Rudolph Koepp et Cᵉ, à Oestrich (Rheingau).

Objet du brevet :

Emploi des combinaisons doubles du fluorure d'antimoine avec les fluorures alcalins, notamment des fluorures d'antimoine et de potassium :

$$KFl.SbFl^3$$

$$2\ KFl.SbFl^3$$

$$3\ KFl.SbFl^3$$

Emploi des fluorures d'antimoine et de sodium :

$$NaFl.SbFl^3$$

$$2\ NaFl.SbFl^3$$

$$3\ NaFl.SbFl^3$$

Emploi des fluorures d'antimoine et d'ammonium :

$$AzH^4Fl.SbFl^3$$

$$2\ AzH^4Fl.SbFl^3$$

$$3\ AzH^4Fl.SbFl^3$$

pour fixer sur les fibres végétales ou animales, par voie de teinture ou d'impression, l'acide tannique ou les acides végéto-tanniques ou les pigments contenant un tannin.

Description :

Les fibres qui doivent être teintes peuvent être d'abord imprégnées avec du tannin, de l'acide tannique ou tout autre extrait végéto-tannique, passées ensuite dans le bain de matière colorante que l'on veut fixer et, finalement, baignées dans une solution aqueuse de fluorure double. On peut aussi commencer par le bain d'antimoine, passer ensuite au tannin et finalement dans le bain colorant.

D'une manière générale, les fluorures doubles d'antimoine et de métaux alcalins s'emploient absolument comme l'émétique.

La quantité d'eau à employer pour dissoudre les sels d'antimoine se règle d'après leur teneur en métal Sb ; ces sels se dissolvent sans qu'il se sépare de l'oxyde d'antimoine, formant des bains parfaitement clairs.

Au contact des fibres, le bain se dépouille rapidement et complètement de son antimoine, en sorte que l'on peut le renouveler aussi souvent qu'il en est besoin, sans qu'il y ait aucun déchet de mordant stibié.

Brevet E n° 1921.

Inscrit le 24 février 1887. — Exposé le 23 mai 1887.

Procédé de préparation de résorcine soufrée (thiorésorcine).

Par ELWER et PICK, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de dérivés soufrés de la résorcine par l'action du soufre sur les sels de la résorcine en présence ou non d'alcalis ou de carbonates alcalins.

Description :

On dissout 110 parties de résorcine dans le moins d'eau possible et l'on ajoute successivement 120 parties d'hydroxyde de sodium (soude en plaques) puis, en chauffant au bain-marie et par petites portions, 70 parties de soufre. Lorsque ce dernier est entièrement dissous, on verse le produit dans de l'acide étendu; la thiorésorcine se sépare. Pour la purifier, on la dissout dans du carbonate de sodium, on filtre et on déplace de nouveau par un acide.

Les proportions que nous avons indiquées ci-dessus peuvent être variées dans des limites très étendues sans que le sens de la réaction soit sensiblement modifié. Cela est vrai notamment en ce qui concerne la quantité d'alcali.

Brevet F n° 3059.

Inscrit le 20 décembre 1886. — Exposé le 23 mai 1887.

Procédé de préparation d'acides β-naphtylaminesulfoniques alkylés.

FARBENFABRIKEN, autrefois FR. BAYER et C^e, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation d'acides β-naphtylaminesulfoniques méthylés, éthylés ou benzilés par l'action des chlorures, bromures ou iodures des alcools correspondants ou des acides méthylesulfurique ou éthylesulfurique sur les sels des acides β-naphtylaminesulfoniques, en vases ouverts ou fermés, avec ou sans pression, en présence ou non d'alcalis.

Description :

I. — *Acide méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonique.*

On délaie, en bouillie fine, le β-naphtylamine-β-monosulfonate de sodium (Brœmer) dans de l'eau, on ajoute du méthylsulfate de sodium et l'on chauffe en autoclave pendant une dizaine d'heures à 180-200°. Les quantités de substances à employer sont :

β-naphtylamine-β-sulfonate de sodium	100 kilogrammes.
Eau, environ	500 litres.
Méthylesulfonate de sodium	55 kilogrammes.

L'acide méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonique formé est séparé par filtration de la liqueur qui contient encore, à l'état de sel de sodium, une fraction de l'acide non alkylé.

On obtiendra le dérivé correspondant éthylé en opérant, comme ci-dessus, avec :

Éthylesulfate de sodium	66 kilogrammes.

II. — *Acide éthyle-β-naphtylamineparamonosulfonique.*

Une dissolution aqueuse du sel de sodium de l'acide β-naphtylamineparamonosulfonique breveté par P. A. F., nº 2790, est traitée dans un autoclave doublé de plomb par un chlorure, bromure ou iodure alcoolique; on chauffe à 100-110º jusqu'à ce que la réaction soit achevée.

Les proportions de réactifs sont, pour :

β-naphtylamineparamonosulfonate de sodium	100 kilogrammes.
Chlorure d'éthyle	24 —
Ou bromure d'éthyle	40 —
Ou iodure d'éthyle	54 —

Après-refroidissement, on recueille l'acide éthyle-β-naphtylaminedeltasulfoconjugué, lequel est peu soluble dans l'eau froide mais se dissout assez facilement dans l'eau chaude.

On prépare de même l'acide correspondant méthylé avec les éthers halogénés de l'alcool méthylique.

III. — *Acide benzyle-β-naphtylamine-γ-monosulfonique.*

On met en réaction :

β-naphtylamine-γ-monosulfonate de sodium	100 kilogrammes.
Eau	1000 litres.
Soude caustique solde (dissoute dans eau)	15 kilogrammes.
Chlorure de benzyle	55 —

On laisse en contact pendant longtemps à froid, ou bien l'on chauffe dans un vase clos avec réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que tout le chlorure de benzyle ait disparu.

On déplace le composé formé par l'acide chlorhydrique.

Au lieu des acides β-naphtylaminemonosulfoniques indiqués dans les exemples ci-dessus, on peut traiter, par le même procédé et avec le même succès, tous les autres acides β-naphtylaminemono ou disulfoniques connus et les transformer en acides alkylés correspondants.

Tous ces composés sont remarquables et se différencient de leurs générateurs non alkylés parce qu'ils fournissent, avec les combinaisons diazoïques ou tétrazoïques, des colorants sensiblement plus rouges bleutés ou noirs bleus.

Tandis, par exemple, que l'acide tétrazoditolyle-β-naphtylamineparamonosulfonique teint en nuances ponceau 5 B, l'acide éthylé correspondant teint en nuances bleutées, répondant à peu près à la nuance des safranines, environ 15 B.

Brevet F nº 3113.

Inscrit le 12 avril 1887. — Exposé le 23 mai 1887.

Préparation de couleurs azoïques teignant la laine en nuances bordeaux ou bleues noires, à l'aide des acides naphtylaminesulfoniques alkylés.

Farbenfabriken, anciennememt Friedr. Bayer et Cº, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de quelques couleurs azoïques teignant la laine en nuances bordeaux ou bleues noires par l'action des dérivés diazoïques de :

L'acide amidoazobenzolsulfonique,
La paranitraniline,
L'acide amidonaphtalineazobenzolsulfonique

sur les acides β-naphtylaminesulfoniques méthylés, éthylés, propylés, amylés ou benzylés.

Description :

I. — *Acide diazoazobenzolsulfonique et acide méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonique.*

On obtient un bordeaux très beau, bien soluble et se fixant avec une extraordinaire lenteur sur les fibres, en diazotant :

Acide amidoazobenzolsulfonique	40 kilogrammes.
Avec nitrite de sodium	10 —
Acide chlorhydrique à 21° Baumé	80 —

et faisant réagir la liqueur ainsi obtenue sur une dissolution de :

Méthyle β-naphtylamine β-monosulfonate de sodium	40 kilogrammes.
Dans eau	400 litres.
Additionnée peu à peu d'acétate de sodium	60 kilogrammes.

Lorsque la formation de matière colorante est achevée, on neutralise la liqueur rouge bleutée avec de l'alcali libre ou carbonaté, on déplace le pigment par le sel, on filtre et l'on sèche.

II. — *Paradiazonitrobenzol et acide éthyle-β-naphtylamineparamonosulfonique.*

On obtient une couleur bleue rouge remarquablement solide à l'air et à la lumière en faisant réagir la paradiazonitrobenzine obtenue avec :

Paranitraniline	40 kilogrammes.
Eau	400 litres.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	100 kilogrammes.
Nitrite de sodium	20 —

sur une dissolution de :

Éthyle-β-naphtylamineparamonosulfonate de sodium	80 kilogrammes.
Eau, quantité suffisante, et acétate de sodium	70 —

Il se produit un précipité quasi noir qui se dissout dans les lessives alcalines ; on déplace la matière colorante de cette dissolution par le sel marin.

III. — *Acide diazonaphtalineazobenzolsulfonique et acide éthyle-β-naphtylamine-paramonosulfonique.*

On obtient, en faisant réagir l'acide diazobenzolsulfonique sur l'α-naphtylamine, un composé amidoazoïque (1) de la formule :

$$SO^3H.C^6H^4.Az^2.C^{10}H^6.AzH^2\ (\alpha).$$

En faisant réagir le diazodérivé de ce composé sur l'acide éthyle-β-naphtylamineparamonosulfonique, en solution neutre ou acidulée par un acide organique, on obtient un colorant qui teint le coton sur bain acide en nuances bleues noires, belles et bien égales.

(1) *Berichte der deutsch, Chem. Ges.*, t. 12, p. 27.

Brevet B n° 7613.

Inscrit le 18 avril 1887. — Exposé le 26 mai 1887.

Matières colorantes violettes tétrazoïques dérivées de la paraphénylènediamine.

Addition à la demande de brevet B n° 7434.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

Préparation de couleurs tétrazoïques violettes consistant à diazoter l'acide paramidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfonique — obtenu avec 1 molécule de paraphénylènediamine et 1 molécule d'acide α-naphtol-α-monosulfonique — et à unir ce diazodérivé avec l'α-naphtylamine ou l'α-naphtol.

Description :

I. — *Couleur tétrazoïque violette : acide α-naphtylamineazobenzol-α-naphtol-α-monosulfonique.*

On prépare une première liqueur diazoïque avec :

Acétoparaphénylènediamine	15	kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 32 pour 100 H Cl	45	—
Eau et glace, de chacun	200	—
Nitrite de sodium (dissous dans trois fois son poids d'eau)	7	—

Lorsque le diazodérivé est entièrement dissous, on mélange avec une solution de :

Acide α-naphtol-α-monosulfonique	25	kilogrammes.
Soude calcinée	30	—
Eau	2000	litres.

Après 24 heures de contact, on sale la liqueur et on chauffe vers 70° pour agglomérer le précipité tenu de matières colorantes; après refroidissement, on filtre et l'on presse.

On pèse une quantité de produit pressé, équivalent à 40 kilogrammes de matière sèche, et on le fait bouillir avec 60 kilogrammes de lessive de soude à 40° Baumé et 500 litres d'eau, en remplaçant de temps à autre l'eau évaporée. On fait bouillir jusqu'à parfaite saponification, ce que l'on reconnaît lorsqu'un échantillon de la liqueur acidulée et traitée par l'acide nitreux, puis sursaturée de soude étendue, fournit une solution d'un beau bleu pur.

La dissolution de couleur amidoazoïque ainsi obtenue est étendue après refroidissement à 4,000 litres et traitée par :

Glace	1000	kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 32 pour 100	120	—
Nitrite de sodium (dans trois parties d'eau)	7	—

On agite pendant 24 heures environ en maintenant la température voisine de 0; puis on verse la liqueur diazoïque sur une dissolution préparée avec :

α-naphtylamine	15	kilogrammes.
Acide chlorhydrique fort	15	—
Eau chauffée à 25-30°	1000	litres.

Pour achever la formation de la nouvelle matière colorante, on remue le liquide pendant 24 heures environ puis on porte au bouillon, on filtre et on lave à plusieurs reprises l'acide colorant à l'eau chaude. Finalement on le dissout dans une lessive alcaline étendue et bouillante, d'où l'on déplace le sel soluble à l'eau au moyen de sel marin.

La couleur ainsi obtenue se fixe en nuances violettes noires sur le coton non mordancé ; ces nuances résistent au bain de savon; elles ne virent pas au contact de l'acide acétique mais passent au bleu violet dans un bain alcalin.

II. — *Couleur violette tétrazoïque obtenue avec α-naphtol et acide α-naphtol-α-monosulfonique.*

Le diazodérivé de l'acide amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfonique, obtenu comme en I, est mis en réaction avec une liqueur de :

α-naphtol	15 kilogrammes.
Soude calcinée	30 —
Eau	3000 litres.

Après 24 heures de contact on déplace la couleur par le sel. Elle monte sur le coton non mordancé en violet plus rougeâtre que la couleur de l'exemple I et jouit des mêmes propriétés que cette dernière à l'égard du savon, des acides et des alcalis.

Brevet F n° 3118.

Inscrit le 3 février 1887. — Exposé le 26 mai 1887.

Préparation d'indamines, indophénols, bleu nouveau ou bleu de naphtol alkylés.

FARBENFABRIKEN, anciennement FR. BAYER et Cᵉ, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé pour alkyler les matières colorantes, bleues ou violettes, connues sous les noms d'indophénols, d'indomines, de bleu nouveau ou bleu de naphtol et qui résultent de la condensation des nitrosodérivés avec les amines aromatiques secondaires ou tertiaires ou avec les phénols; on peut employer à cet effet tous les agents d'alkylation connus, tels que les chlorures, bromures, iodures de méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, benzyle et opérer en vase ouvert ou clos, avec ou sans alcali.

Les matières colorantes obtenues offrent des nuances tirant plus vers le bleu ou le vert que les types d'où elles sont dérivées.

EXEMPLE :

Soit le bleu de Meldola, obtenu avec la nitrosodiméthylaniline et le naphtol : on traite 50 kilogrammes du chlorure double zincique, dissous dans 10 parties d'alcool fort, par la quantité calculée d'éther halogéné, soit environ 10 kilogrammes de chlorure de méthyle ou 20 kilogrammes de bromure d'éthyle et par l'équivalent de soude caustique. On chauffe le mélange pendant une douzaine d'heures à 100-110°. La couleur alkylée se retrouve après refroidissement sous forme d'une poudre noire que l'on recueille, lave et reprend par l'eau acidulée et que l'on précipite à l'état de sel double zincique par le chlorure de zinc et le sel marin.

On traite de même les matières colorantes obtenues par condensation de :

Nitrosodiéthylaniline,
Nitrosoéthyleméthylaniline,
Nitrosoéthylebenzilaniline,
Nitrosodibenzylaniline,

avec l'α ou le β-naphtol.

RÉACTIONS NOUVELLES DU SUCRE

Par D. Lindo.

(*Chemical News*, 20 mai 1887.)

L'article ci-dessous a paru dans la *Lancette* du 8 janvier sous le titre « Deux nouveaux réactifs pour le sucre ».

Dans la dernière assemblée de la Société physico-chimique de Vienne, le docteur Hans Molisch, aide à l'Institut photo-physiologique de l'Université de Vienne, a décrit deux réactions bien délicates pour découvrir le sucre dans les liquides.

Les réactions dont il s'agit sont les suivantes :

Un demi-centimètre cube de liquide contenant du sucre est mêlé avec deux gouttes d'une solution alcoolique, à 15 ou 20 pour 100, d'*α-naphtol;* puis on ajoute de l'acide sulfurique concentré en excès. En présence du sucre, le liquide, secoué vivement, prend immédiatement une couleur violette foncée; une addition d'eau dans ce liquide produit un précipité bleu violet.

Dans l'autre réaction, on emploie le thymol au lieu de l'α-naphtol, et le liquide renfermant du sucre développe une couleur rouge carmin.

Ces réactions sont plus délicates (des expériences nombreuses l'ont montré) que les réactions ordinaires du sucre et ont réussi avec la plupart des espèces de sucre : elles peuvent aussi se prêter à démontrer l'existence du sucre dans les tissus, sous le microscope.

Il a été prouvé, par elles, que l'urine normale de l'homme, sans aucune préparation, donne les réactions, même lorsqu'on l'étend d'eau jusqu'à la proportion de 100 à 300 fois son volume, et par conséquent la supposition de la présence du sucre dans l'urine normale semble démontrée. — Lorsqu'on étend l'urine humaine normale avec plus de 300 volumes d'eau, elle ne donne plus de réaction, tandis que l'urine diabétique peut être étendue à un degré plus considérable sans cesser de donner la réaction avec l'α-naphtol.

On ne voit pas bien comment les réactions peuvent être appliquées à prouver l'existence du sucre dans les tissus sous le microscope. On observera que l'on ne tient pas compte du fait — peut-être parce qu'on le trouve trop évident pour en faire mention — que si le liquide, objet d'un examen, contient une substance convertible en sucre, par l'action de l'acide sulfurique et de la chaleur, on obtiendra la réaction comme si le sucre avait existé dès l'origine; ce qui, très sûrement, diminue de beaucoup la valeur de la réaction comme moyen de reconnaître le sucre.

J'ai fait quelques expériences avec le thymol comme réactif; je n'en ai pas fait avec l'α-naphtol, faute de posséder ce réactif.

15 grammes de thymol ont été dissous dans l'alcool, le volume mis à 100 centimètres cubes, et j'ai employé deux gouttes de ce réactif dans chaque expérience. La quantité de liquide prise pour l'essai a toujours été un demi-centimètre cube, avec un centimètre cube d'acide sulfurique concentré. L'acide doit être tout à fait privé d'oxydes d'azote, ou l'on pourrait aisément commettre une erreur, comme il sera expliqué plus loin.

De l'empois étendu (à 1 pour 100 d'amidon) donne une très belle réaction avec le réactif, et une solution récente de gomme arabique, à 1 pour 100, donne aussi une très bonne réaction. La couleur a été d'un rouge intense avec la gomme, au commencement, et elle devint brunâtre en peu de temps par le chauffage. — En étendant avec 10 centimètres cubes d'eau, et agitant, il se produit un beau précipité rouge pourpre dans le tube à empois et un peu de couleur pourpre foncé dans le tube à gomme.

Ce précipité est de beaucoup le trait le plus caractéristique de la réaction et je dirai de suite ce qui le concerne plus spécialement.

Une partie de sucre de canne dans 200,000 parties d'eau distillée a donné une réac-

tion dictincte, mais on n'en put obtenir aucune avec 1 partie de sucre dans 500,000 parties d'eau.

Toutes ces expériences ont été répétées plusieurs fois. Les résultats ont été trouvés quelque peu irréguliers. Ainsi, avec une solution au deux cent millième, on a quelquefois obtenu une teinte qui ne pouvait se distinguer de la couleur produite avec une dilution au cent millième. Ceci est dû principalement aux variations du dégagement de chaleur qui se produit en ajoutant l'acide, et on ne peut s'en mettre à l'abri quelques précautions que l'on prenne.

Tous les échantillons d'urine humaine normale dont on a fait l'étude ont donné la réaction — ou une qui lui ressemblait beaucoup — lorsqu'on ne l'étendait pas, ou pour la plupart des échantillons lorsqu'on les étendait avec 50 volumes d'eau. Dans l'état naturel, la réaction était parfois grandement obscurcie par la chaleur ; mais en étendant avec 20 centimètres cubes d'eau, la teinte pourpre est toujours observable, puis le précipité pourpre se dépose au bout d'un certain temps. — Lorsque les urines ont été soumises à l'action de l'acide sulfurique seul, et les produits étendus au même degré que ceux pour lesquels on a fait usage du thymol, la différence a été très frappante, les précipités étant dépourvus de toute teinte pourpre.

Malgré tout ceci, je pense qu'on admettra, très généralement, qu'il s'en faut de beaucoup d'y trouver la preuve de l'existence du sucre dans l'urine normale, fluide complexe, pouvant être modifié par un agent aussi puissant que l'acide sulfurique concentré de manière à produire la réaction.

Comme nos connaissances de la nature de ces réactions sont très imparfaites, malgré les essais faits par d'habiles observateurs pour expliquer plusieurs d'entre elles, il serait imprudent d'affirmer, dès aujourd'hui, que ce qui arrive à une urine, où l'on applique le réactif, prouve qu'un noyau de sucre, au moins, peut exister dans la sécrétion.

J'ai mis en garde contre l'usage de l'acide sulfurique, contenant des oxydes d'azote, dans l'exécution de ces expériences ; la raison en est que ces corps, ainsi qu'on le sait bien, donnent des réactions colorées avec le thymol, en présence de l'acide sulfurique concentré, et que plusieurs des réactions ne peuvent être distinguées, par les yeux, d'avec la réaction produite par le sucre.

Il m'est arrivé d'employer un échantillon d'acide sulfurique commercial mêlé d'assez d'acide nitreux pour donner, par l'addition graduée de deux gouttes de solution de thymol dans un tube à essais, et l'agitation, une belle couleur vert d'émeraude au liquide ; en ajoutant un peu d'eau, et secouant, la couleur devenait rouge. Si dans une recherche du sucre les réactifs avaient été mêlés dans cet ordre, le fait qu'il y avait quelque chose d'erroné avec l'acide serait devenu apparent, avant le mélange du liquide à examiner; mais si l'on ajoutait un demi-centimètre cube d'eau distillée au thymol, au lieu de solution sucrée, puis de l'acide sulfurique, on verrait brusquement paraître une couleur rouge vive, comme si l'on avait fait usage d'une solution étendue de sucre.

Si l'on emploie une solution très étendue de nitrite de potassium, par exemple 0.3 grammes dans 100 centimètres cubes d'eau, à la place d'une solution de sucre (dissous à 1/4 pour 100) et si on la traite de la même manière, la couleur dans la réaction obtenue avec le nitrite sera impossible à distinguer de celle produite par le sucre. En étendant le produit du nitrite avec 10 centimètres cubes d'eau, un précipité pourpre pourra se former quoiqu'il ne se produise pas souvent dans les conditions de l'expérience. Ce précipité est de la teinte du thymol et ressemble parfaitement, à l'aspect, aux précipités obtenus dans les essais du sucre; mais on les distingue aisément en les recueillant sur de petits filtres et ajoutant, après lavage, une petite quantité d'alcool. Le précipité du sucre se dissout, et la couleur en est détruite instantanément (1). Le pré-

(1) Du moins la couleur pourpre n'est pas longtemps reconnaissable ; ceci peut être dû à des impuretés qui, dans la recherche du sucre telle qu'elle est décrite, peuvent être sûrement admises comme existant toujours dans le précipité.

cipité du nitrate se dissout dans l'alcool et produit une liqueur d'une belle couleur pourpre.

Le thymol n'est pas le seul stéaroptène qui fournisse, avec le sucre et l'acide sulfurique concentré, un produit rouge pourpre vif. Kingzett constate que le camphre de laurier commun, dissous dans l'acide sulfurique donne, avec le sucre, une réaction et une très belle couleur; — constatation que je puis confirmer pleinement, quoique je n'aie pas été capable de rendre ce camphre apte à montrer la présence du sucre dans des solutions grandement étendues.

Le menthol m'a donné une réaction splendide en employant la dissolution alcoolique de la même manière que pour le thymol. La solution pourtant doit être beaucoup plus faible, 1 gramme de menthol dans 100 centimètres cubes d'alcool pouvant suffire au but qu'on se propose.

Un demi-centimètre cube de solution de sucre — 1 partie dans 40,000 d'eau — donne une réaction très distincte avec cet agent. Le menthol dont j'ai fait usage était en cristal d'une apparence toute semblable à celle du sulfate de magnésium.

En ajoutant de l'eau, cependant, à ces produits colorés du camphre commun et du menthol, les couleurs sont brusquement détruites; il ne se forme pas, comme avec le thymol, de précipité caractéristique, et, sous ce rapport, le thymol est nettement préférable comme réactif d'essai pour le sucre.

Il est bien évident que ces réactions colorées ne sont pas développées par le glucose agissant comme agent réducteur, puisque avec aucune des substances essayées il ne réagit comme j'ai réussi à le faire avec lui pour les produire.

La présence du sucre, lorsqu'il est mêlé avec la glycérine, est aisément décelée par ces épreuves; la glycérine doit être mêlée avec 10 fois environ son volume d'eau avant de faire les essais.

Lorsque ces réactions auront été plus parfaitement étudiées, elles trouveront une utile application pour révéler la présence du noyau sucre dans les glucosides. Le seul que j'aie essayé jusqu'ici est la salicine dont j'ai fait bouillir une petite quantité dans l'acide sulfurique étendu pendant quelques minutes et dont j'ai essayé la solution. J'ai obtenu de très bonnes réactions avec le thymol et le menthol comme réactifs.

Kingzett et Hake ont montré (1) que si l'on étend largement d'eau le produit pourpre, formé en mêlant le camphre ordinaire, l'acide sulfurique et la solution de sucre à la fois, la couleur est détruite, mais qu'il se forme un précipité qui, séparé et traité par l'acide sulfurique concentré, développe à nouveau la couleur pourpre vive.

L'expérience suivante montre que la même chose a lieu avec le menthol.

Expérience :

5 centimètres cubes de solution de sucre à 1 pour 100 ont été placés dans une petite capsule; on a ajouté 1 centimètre cube de solution de menthol (5 grammes dans 100 centimètres cubes d'alcool), puis 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Le mélange a été secoué et, après quelques minutes, versé dans 200 centimètres cubes d'eau. Le liquide devint trouble et la couleur légèrement brun jaunâtre; on le filtra tout entier: la liqueur filtrée était claire et presque incolore. Le précipité dans le filtre, lavé d'abord avec à peu près 100 centimètres cubes d'eau, fut traité par l'alcool dans le filtre. La solution alcoolique avait une couleur brun jaunâtre pâle. Elle fut évaporée à une douce chaleur, presque à siccité, puis on ajouta au résidu de l'acide sulfurique concentré; une magnifique couleur pourpre se développa immédiatement.

En tous points, le sujet est des plus intéressants, et les chimistes doivent éprouver de la reconnaissance pour le docteur Molisch qui a, par cette découverte, ramené leur attention sur une classe de réactions dont l'interprétation exacte peut conduire à des résultats d'une importance considérable pour la science.

---

(1) Kingzett, *Chimie animale*, p. 421. — Ils employaient un mélange réfrigérant dans la plupart de leurs expériences, et ajoutaient la solution de sucre goutte à goutte pour éviter l'échauffement.

Falmouth (Jamaïque), 11 avril 1887.

Dans une deuxième partie, n° du 27 mai 1887, l'auteur revient sur les mêmes réactions. Sa reproduction nous paraît inutile.

MÉMOIRES SUR UN CHLORURE, UN BROMURE ET UN IODURE D'ARGENT DE COULEUR POURPRE

SUR L'HÉLIOCHROMIE ET L'IMAGE PHOTOGRAPHIQUE LATENTE

Par Carey Lea.

Chemical News, 3 juin 1887.

Dans la série de mémoires qu'on va lire, mon but sera de montrer :

1° Que le chlore, le brome et l'iode sont capables de former avec l'argent des composés doués de couleurs belles et variées : fleur de pêcher, rose, pourpre et noir ; — que ces composés (excepté sous l'influence de la lumière) possèdent une grande stabilité; qu'ils peuvent être obtenus par de purs moyens chimiques et en complète absence de la lumière.

2° Que, parmi ces substances, le chlorure rouge montre de la tendance à la production d'autres colorations. Il ne semble pas improbable que la matière des pellicules infinitésimalement minces obtenues par Becquerel, Niepce de Saint-Victor, Poitevin et autres, dans leurs expériences d'héliochromie, puisse être le chlorure rouge.

3° Que ces substances, formées par des moyens purement chimiques, constituent la matière réelle de l'image photographique latente ou invisible, matière qui peut être désormais obtenue dans le laboratoire sans l'aide de la lumière et en toute quantité voulue. Elles font aussi partie du produit visible résultant de l'action de la lumière sur les haloïdes d'argent.

Pour plus d'une génération écoulée, la nature de l'image photographique latente, celle qui forme la base du développement a été en discussion. Deux théories ont été soutenues. Suivant l'une, le premier effet produit par la lumière est simplement une modification physique prédisposant les éléments de l'haloïde d'argent à la dissociation, de sorte que, lorsqu'on fait intervenir un agent de réduction, les molécules ainsi modifiées obéissent plus rapidement à son influence.

Suivant l'autre théorie, l'image invisible est formée de sous-sel (sous-chlorure, etc.).

Les observations que j'ai publiées il y a déjà quelques années m'ont conduit fortement à la première de ces théories. Mais les résultats obtenus dans ces dernières années ne sont pas aisément conciliables avec elle.

D'un autre côté, la théorie de l'image latente, formée par des sous-sels, est contredite par des faits frappants. Le sous-chlorure d'argent, par exemple, est une substance instable, promptement détruite par l'acide nitrique étendu.

D'ailleurs, j'ai produit une image latente avec du chlorure d'argent, et, après l'avoir exposée pendant cinq minutes à l'action de l'acide nitrique concentré (pesanteur spécifique 1.36), j'ai développé l'image sans difficulté; j'ai eu le même résultat avec le bromure d'argent.

Évidemment, ces images, qui ont si fortement résisté à l'action de l'acide non étendu, ne pouvaient être formées de sous-chlorure ou de sous-bromure d'argent, simples substances facilement destructibles par cet acide.

Dans le désir de trouver une explication satisfaisante de la nature de l'image basée sur une preuve chimique adéquate, j'ai consacré près de trois années de travail de laboratoire à ce sujet et à ceux qui s'y rattachent étroitement; j'ai été conduit à la conclusion que ni l'une ni l'autre des vues anciennes n'est correcte.

Une théorie plus vraie semble se déduire du résultat de quelques expériences, que j'ai publiées en 1885 pour établir que les haloïdes d'argent sont capables de s'unir avec certaines autres substances, à très peu près de la même manière que l'alumine forme des laques. Lorsqu'un haloïde d'argent a été précipité en présence de certaines matières colorantes, il se combine avec elles et, quoique solubles dans l'eau, ces matières ne peuvent pas être subséquemment extraites par l'eau. Elles ont formé un composé plus ou moins stable, quoique la proportion de matière colorante soit très petite en comparaison du poids de l'haloïde, et évidemment trop petite pour représenter une composition stoéchiométrique.

Ensuite, je trouve qu'un haloïde d'argent peut, de la même manière, s'unir avec une certaine proportion de son propre sous-sel qui, par cette union, perd son instabilité caractéristique et forme un composé d'une grande permanence.

Une autre explication est possible : le sous-sel peut se combiner avec le sel normal, non de la manière ci-dessus décrite, mais en proportion stoéchiométrique, et ce composé peut être diffusé dans l'haloïde d'argent ordinaire.

Je n'ai pas pu réussir à trouver une réaction décisive entre ces explications ; mais la manière de se comporter de la substance, en général, semble pencher en faveur de la première explication indiquée et qui serait la vraie. Lorsque le chlorure rouge, par exemple, a été bouilli avec de l'acide nitrique étendu, pendant quelques instants, pour éliminer tout sous-chlorure non combiné, la proportion de sous-chlorure extrait n'a jamais dépassé 8 à 9 pour 100 dans plus de trente échantillons analysés.

Si nous admettons là un composé en proportions équivalentes, nous devons supposer l'union d'au moins vingt équivalents de $AgCl$ avec un de Ag^2Cl, ce qui est improbable. Si nous supposons que ces substances colorées contenant moins d'un demi pour 100 à 8 ou 9 pour 100 de Ag^2Cl consistent en un composé d'un équivalent de sous-chlorure uni avec un petit nombre d'équivalents de chlorure normal, mêlé mécaniquement avec une grande quantité de chlorure normal, il deviendrait improbable que l'on ne puisse obtenir des échantillons contenant une plus grande proportion de ce composé, et, par conséquent, de Ag^2Cl, quoique, comme je l'ai déjà dit, je n'aie jamais obtenu des échantillons contenant plus de 9 pour 100, après un traitement attentif, à l'acide nitrique, pour éliminer le sous-chlorure non combiné. En général, la proportion est moindre.

Même lorsque le chlorure, le bromure ou l'iodure contiennent aussi peu de sous-sel combiné qu'un demi pour 100, leurs propriétés sont grandement modifiées. Chacun d'eux a une forte coloration et sa manière d'être sous l'influence de la lumière est altérée. Une quantité beaucoup plus petite encore, une de celles qui sont inappréciables à l'analyse, est capable d'affecter à la fois la couleur et la tenue sous la lumière.

C'est une des dernières formes de cette substance qui constitue la matière réelle de l'image photographique latente. Une preuve adéquate en sera donnée dans la seconde partie de ce mémoire.

Chlorure d'argent rouge.

Des trois haloïdes, le sel chloré est le plus intéressant, à cause de ses relations avec l'héliochromie, et aussi parce qu'il est le plus stable des trois composés et présente peut-être une plus belle variété de colorations, quoique le bromure et l'iodure puissent aussi nous offrir de très belles teintes. Le chlorure présente toutes les nuances vives depuis le blanc jusqu'au noir par les gradations suivantes : blanc, couleur de chair pâle, rose pâle, rose vif, couleur de cuivre, rouge pourpre, chocolat foncé, noir.

On obtient ces composés par des moyens d'une variété infinie :

Par chloruration de l'argent métallique, — par l'action des agents réducteurs sur le chlorure normal, — en réduisant partiellement l'oxyde d'argent ou le carbonate d'argent par la chaleur et traitant par HCl, — en formant un sous-oxyde ou un sous-sel d'argent et le traitant par HCl suivi de l'acide nitrique, — par l'action du sous-chlorure avec l'acide nitrique ou un hypochlorite alcalin, etc., — par l'attaque de presque tout sel soluble d'argent au moyen des oxydes ferreux, manganeux, chromeux, etc., et ensuite de

HCl, — par réduction du citrate d'argent au moyen de l'hydrogène et traitement du produit par HCl, — par traitement d'un sel soluble d'argent, ou presque de toute solution d'argent, par la potasse ou la soude, et à peu près tout agent réducteur, sucre de canne, sucre de lait, glucose, dextrine, aldéhyde, alcool, etc., et sursaturation par HCl.

Il n'y a pas de substance organique aisément oxydable que j'aie essayée et qui n'ait pas fourni la réaction dont il s'agit.

Il en est de même pour tout sel d'argent exposé à la lumière, traité par HCl et ensuite par l'acide nitrique fort et chaud; la réaction a lieu. Chacune de ces classes de corps, ou à peu près, représente une longue série de réactions, chacune susceptible de variations infinies. En fait, plus on étudie la matière, plus on voit s'étendre le champ des réactions qui donnent naissance à la formation de cette substance.

Pour montrer combien peut être légère l'influence qui conduit à la production du chlorure rouge, au lieu du blanc, si l'on mêle de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, pendant quelques instants, avec de l'empois d'amidon ou de la gomme adraganthe, et si on traite alors par HCl, le résultat est du chlorure d'argent, non pas blanc, mais rose. Même le mélange de fleur d'amidon cru avec l'oxyde d'argent pendant quelques instants le rend capable de fournir un chlorure de couleur de chair pâle avec l'acide HCl. — L'amidon en empois, ou la pâte d'adragante, agit plus rapidement et plus fortement, même à froid, mais surtout avec l'aide de la chaleur.

Quoique le rouge soit probablement la couleur la plus caractéristique de cette substance, de sorte que j'en ai parlé dès le commencement sous le nom de chlorure rouge, il semble pourtant difficile d'admettre un nom spécial pour une substance qui est souvent pourpre, chocolat ou noire, parfois brune ou même ocreuse, parfois fleur de lavande ou bleue, et qui est probablement capable de prendre chacune des couleurs du spectre.

L'appeler chlorure argento-argentique, c'est admettre une composition stoéchiométrique qui, nous l'avons vu, paraît très incertaine, beaucoup trop pour servir de base à son nom. Par conséquent, et comme ces substances n'ont été vues jusqu'ici que sous la forme impure où elles sont produites par l'action continuelle de la lumière sur les sels normaux, il pourrait être convenable de les nommer photosels, photochlorure, photobromure et photoïodure, au lieu de chlorure rouge ou chlorure coloré, etc., et d'éviter ainsi l'inexactitude d'application du terme chlorure rouge à une substance qui présente beaucoup d'autres couleurs.

Photochlorure par l'action des hypochlorites alcalins.

On obtient aisément un chlorure noir ou pourpre noirâtre par l'action d'un hypochlorite alcalin sur l'argent finement divisé, tel qu'on l'obtient par réduction par la voie humide. L'hypochlorite de sodium commercial peut être employé pour produire cette action. On doit le verser sur l'argent et, après un contact de quelques minutes, le remplacer par de l'hypochlorite nouveau. Après une heure ou deux, ce dernier doit être remplacé par une portion nouvelle dont on doit laisser durer l'action une demi-heure pour assurer la conversion totale de l'argent. Le produit varie un peu de couleur; il est parfois noir, plus souvent pourpre foncé. Lorsque le traitement par l'hypochlorite a été suffisamment prolongé, l'acide nitrique fort, de pesanteur spécifique 1.36 et froid, n'en extrait pas d'argent. Cette réaction avec l'acide nitrique est importante, parce qu'elle montre non seulement l'absence de l'argent métallique, mais aussi que le produit ne contient absolument pas de sous-chlorure non combiné. S'il y avait, en effet, trace de ce composé, il serait instantanément décomposé par l'acide, dans lequel une moitié de son argent se dissoudrait.

L'action paraît, d'ailleurs, se produire de cette manière : d'abord, il se forme du sous-chlorure, puis une partie de ce composé est chlorurée en chlorure normal qui se combine aussitôt avec une autre partie de sous-chlorure, le soustrayant ainsi à l'action immédiate ultérieure de l'hypochlorite, et ceci se prolonge jusqu'à ce que soit atteint l'équilibre; il ne reste ni argent métallique, ni sous-chlorure non combiné, comme le

prouve l'action de l'acide nitrique. L'hypochlorite alcalin, comme on va le voir maintenant, attaque le sous-chlorure non combiné très rapidement, le combiné très lentement; par un contact de plusieurs jours, la quantité de sous-chlorure combiné est réduite graduellement.

Le traitement prolongé avec de l'acide nitrique fort et chaud détruit toutes les variétés de photochlorure. Le temps nécessaire varie dans des limites étendues. Un échantillon de celui qu'on obtient avec l'hypochlorite a demandé vingt-quatre heures de chauffage avec l'acide de 1.36 au bain d'eau, à 100°, pour l'amener à l'état de chlorure normal blanc. En considérant que l'acide nitrique étendu, et froid, détruit instantanément le chlorure argenteux fraîchement précipité, à l'état libre, cette longue résistance à l'acide fort à la température de l'eau bouillante doit être considérée comme fort remarquable.

Lorsque le chlorure rouge, ou photochlorure, est produit à l'aide d'un sel ferreux ou d'oxyde ferreux, je préfère tenir le produit dans HCl étendu, bouillant, pour éliminer les dernières traces de fer, après un traitement préliminaire avec l'acide nitrique étendu et chaud, pour l'élimination de l'argent ou du sous-chlorure non combiné. Le photochlorure peut même parfois résister à l'eau régale bouillante pendant un peu de temps.

A l'abri de la lumière, le photochlorure est parfaitement stable; des échantillons préparés depuis dix-huit mois déjà paraissent tout à fait inaltérés.

Lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il est beaucoup plus lentement attaqué que le normal. L'ammoniaque dissout seulement le chlorure normal. L'union entre les deux corps doit, par conséquent, être rompue, et cela se produit lentement. La première action de l'ammoniaque est de changer la couleur rouge ou pourpre en noir verdâtre, et ensuite de dissoudre lentement le chlorure d'argent. Des heures sont nécessaires, même avec un grand excès d'ammoniaque. Pendant que l'attaque se développe, si l'on décante l'ammoniaque et si on la remplace par l'acide nitrique, la couleur primitive reparaît. Si l'action est suffisamment prolongée, il reste seulement de l'argent et il se dissout facilement dans l'acide nitrique. Si l'action est arrêtée au bout de peu de temps, le traitement par l'acide nitrique laisse un résidu noir, mélange de chlorure à teinte foncée avec de l'argent métallique; le chlorure à teinte foncée étant insoluble dans tout acide a mis dans des erreurs étranges au sujet d'une réaction similaire qui se présente en traitant par l'ammoniaque le chlorure d'argent qui a été exposé à la lumière. On a même eu recours à la théorie d'une « *condition passive* » de l'argent. Cet argent passif est simplement du chlorure noir.

Un échantillon de chlorure pourpre foncé a été traité par de l'eau régale, forte et chaude, jusqu'au blanchissement par conversion du sous-chlorure en chlorure normal. Par ce traitement, 2 gr. 563 de photochlorure ont gagné 9 milligrammes, ce qui indique la présence de 2.5 pour 100 de sous-chlorure, ou plus exactement :

Sous-chlorure	2.49
Chlorure normal	97.51

Ceci ne peut être pris, d'aucune manière, comme représentant une composition constante. La proportion de sous-chlorure varie entre certaines limites, non seulement suivant la méthode de préparation employée, mais indépendamment de cette méthode.

Un autre échantillon de chlorure noir formé par l'hypochlorite a donné des chiffres indiquant une contenance de moins d'un demi pour 100 de sous-chlorure.

Photochlorure par réduction du chlorure normal.

C'est un excellent moyen d'obtenir le chlorure rouge. On fait d'abord dissoudre le chlorure blanc dans l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfate ferreux qui produit de suite un précipité d'un noir intense.

Après un repos d'une minute, le mélange doit être traité par l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il offre une réaction acide.

On doit laver le précipité d'abord par décantation, puis le faire bouillir en premier lieu avec l'acide nitrique étendu, le laver aussitôt après avec l'acide chlorhydrique étendu, lequel doit être éliminé soigneusement par l'eau.

Le produit obtenu de cette manière est d'une beauté remarquable. Il pourrait être pris aisément pour du cuivre métallique. Parfois, il est d'une couleur aussi riche et aussi brillante que le cuivre obtenu par le courant électrique. Tout le monde connaît la richesse et l'éclat de cette forme du cuivre, et je l'ai trouvée pleinement égalée par ce sel d'argent.

La beauté de la couleur dépend toujours de l'élimination parfaite de la moindre trace d'argent qui pourrait exister, et encore plus de l'élimination de toute trace de fer. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu peut être continuée jusqu'à ce que, après un lavage attentif, un nouveau traitement n'atteigne plus rien et que l'acide reste incolore en présence du sulfocyanure alcalin.

Au lieu d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent, on peut faire une solution de tout autre sel dans l'ammoniaque et réduire le composé de la manière qui vient d'être décrite pour le sulfate ferreux. Mais, en ce cas, on doit employer l'acide chlorhydrique au lieu du sulfurique après la réduction. Cette réaction spéciale comprend une variété de méthodes presque infinie. L'acide avec lequel l'argent était primitivement combiné paraît n'être pas sans influence sur le résultat. Dans quelques cas, par exemple avec l'arséniate et le molybdate, l'action de la lumière colorée sur le chlorure rouge paraît un peu modifiée. Le phosphate d'argent, en raison de la facilité avec laquelle il éprouve la réduction, est très propre à ce genre de traitement.

Photochlorure par réduction partielle de l'oxyde par la chaleur et traitement par HCl.

Cette méthode a l'avantage d'éviter tout mélange de substances étrangères dont les moindres traces sont difficiles à éliminer et semblent exercer sur la couleur un effet hors de toute proportion avec leur quantité. Par cette raison, le photochlorure obtenu de cette manière est très beau, ses nuances varient du rose au rouge de cuivre et une teinte analogue à celle du carmin brûlé.

On peut appliquer la chaleur à l'oxyde de deux manières : ou par une chaleur de 100°, ou à peu près, longtemps continuée, — ou en produisant la modification par un grillage.

Lorsqu'on applique une basse température, on doit prendre soin de ne pas laisser l'oxyde se carbonater comme il peut le faire aisément à la surface; ceci devient une objection, parce que le carbonate en de telles circonstances fournit du chlorure blanc avec lequel l'autre chlorure se trouve mêlé. L'air d'une étuve à dessiccation chauffée par un brûleur à gaz est spécialement mauvais sous ce rapport. J'ai vu la surface d'un oxyde former une couche de carbonate jaune, en quelques heures, de cette manière. La majeure partie d'oxyde conservée quelque temps fait vivement effervescence avec un acide : la méthode est incertaine, elle donne parfois des produits fortement colorés et parfois un rose pâle.

L'oxyde peut être chauffé dans une capsule en porcelaine plate et peu profonde. A une chaleur très modérée, il passe du brun au noir. Lorsque la transformation est totalement accomplie et avant la réduction jusqu'au gris, on doit traiter l'oxyde par HCl. Si on le fait dans la capsule, même après refroidissement et sans changer la disposition de l'oxyde, on peut observer une curieuse diversité de nuances, résultant des légères différences de température dont les différentes couches ont été atteintes.

Le *carbonate d'argent* peut être grillé de la même manière que l'oxyde d'argent et fournit un produit similaire. Par la chaleur, sa couleur change du jaune au noir; il est probable que l'acide carbonique est expulsé à une température plus basse que celle de la décomposition de l'oxyde et la réduction en argent, et qu'avec lui s'échappe une partie de l'oxygène. Le résidu est converti par HCl en chlorure rouge foncé.

Action de divers oxydes métalliques sur l'oxyde d'argent.

Si l'on précipite l'oxyde ferreux par la potasse et si l'on ajoute l'oxyde d'argent au premier, ou, ce qui revient au même, si l'on ajoute un excès de potasse à du sulfate ferreux et si on verse sur le mélange de la solution de nitrate d'argent, l'oxyde d'argent séparé par la potasse est partiellement réduit par l'oxyde ferreux; lorsqu'on le traite ensuite par HCl, il forme du chlorure rouge dont la couleur offre une intensité qui dépend, dans une certaine limite, de la proportion d'oxyde d'argent réduit.

Semblablement, si l'on traite par un excès de potasse une solution de sulfate manganeux et si l'on ajoute ensuite la solution d'argent, l'on occasionne une réaction analogue, avec cette différence qu'elle est beaucoup plus faible et que la chaleur est nécessaire.

Avec l'oxyde chromeux, l'action est encore plus faible, mais pourtant évidente. — Avec l'oxyde cobalteux, elle est à peine perceptible; il faut la chaleur et une action longuement continuée.

Action du chlorure ferrique sur l'argent métallique.

On sait, depuis longtemps, que l'argent est noirci par le chlorure ferrique, et cette action avait été proposée dans les manuels comme un moyen d'obtenir le sous-chlorure, moyen qui est parfaitement impropre.

Le chlorure ferrique agit sur l'argent à peu près comme l'hypochlorite de sodium, mais beaucoup moins rapidement. Avec l'hypochlorite, l'action est complète en un petit nombre d'heures, ou souvent en une heure et même moins; avec le chlorure ferrique, un ou deux jours sont nécessaires avant que le produit cesse de fournir de l'argent à l'acide nitrique étendu chaud. Dans les deux cas, l'action paraît la même en ceci : qu'il ne reste pas de sous-chlorure finalement non combiné avec le chlorure normal.

Le produit est d'un pourpre noir, extrêmement foncé, lorsque l'action s'est produite à froid. Avec la chaleur continuée pendant des heures, le chlorure ferrique peut en venir à attaquer le sel pourpre et le convertir graduellement en AgCl. Avec une solution concentrée et en grand excès, maintenue à 100° ou à peu près pendant soixante heures, la couleur est peu à peu réduite au rose, et finalement à une teinte vert rosâtre sombre. — On ne peut obtenir le blanc pur comme on y arrive avec l'eau régale.

Dans le but d'observer plus exactement le développement de l'action, une forte solution de chlorure ferrique a été tenue pendant quatre minutes à même d'agir sur de l'argent réduit en poudre fine; elle fut ensuite remplacée, pendant le même temps, par une solution fraîche (toujours en grand excès). L'analyse a montré qu'à cette période de l'action la substance contenait :

Ag	76.07
Cl (par différence)	21.93
	100.00

Si l'on suppose que tout l'argent était combiné avec le chlorure, la constitution de la substance était :

AgCl	92.49
Ag^2Cl	7.51
	100.00

Mais tel n'était pas le cas probablement; il y avait presque certainement de l'argent libre et, par conséquent, une proportion moindre de sous-chlorure.

Un autre échantillon, traité à plusieurs reprises par l'acide chaud jusqu'à ce que toute trace d'argent ait été éliminée, a été trouvé contenir 1.52 pour 100 de sous-chlorure.

Un troisième, traité de la même manière, contenait 7.3 pour 100 de sous-chlorure.

Action de l'acide nitrique sur le sous-chlorure d'argent.

Lorsqu'on traite, par l'acide nitrique, du sous-chlorure d'argent fraîchement précipité et encore humide, une vive effervescence accompagnée d'un dégagement de vapeurs rouges prend naissance. En même temps, la coloration rouge intense du photochlorure apparaît et l'action cesse. Cette production de chlorure rouge, et non pas blanc, dans la décomposition de Ag^2Cl est précisément celle à laquelle on pouvait s'attendre; car, dans le cas où Ag^2Cl est formé en présence de $AgCl$, il se produit toujours plus ou moins de combinaison.

L'action est intéressante sous ce rapport : le $AgCl$ formé d'abord est, au moment de sa formation, en présence de toute la portion de Ag^2Cl, jusque-là non décomposée, et toute partie avec laquelle il se combine est soustraite à l'action de l'acide. Il semblerait ainsi très probable que cette méthode fût l'une de celles qui fournissent un produit contenant la plus grande proportion d'Ag^2Cl; mais l'analyse a montré que les divers échantillons étaient très variables. De ceux qui ont été analysés, les uns contenaient 8.62 pour 100 de Ag^2Cl, un autre 6.56, un troisième 1.96. — Tout ce que l'analyse peut faire avec de telles substances est de fixer les limites entre lesquelles ces substances varient.

La quantité de sous-chlorure laissée après le traitement par l'acide nitrique dépend en partie de la force de l'acide et du temps pendant lequel on lui permet d'agir, mais aussi d'augmenter suivant les variations de la résistance de la substance elle-même.

Ces échantillons ont été de nuances comprises entre le rose et le pourpre.

La couleur de chaque échantillon en particulier est toujours avivée dans sa nuance par l'élimination de Ag^2Cl au moyen de l'ébullition prolongée de l'acide nitrique. Mais entre divers échantillons, spécialement lorsqu'ils sont formés par des réactions différentes, il ne s'ensuit d'aucune manière que les plus foncés en couleur contiennent le plus de sous-chlorure.

Le chlorure argenteux, lorsqu'on le traite par l'hypochlorite de sodium, fournit un photochlorure de la forme pourpre. Un échantillon ainsi obtenu contenait 2.57 pour 100 de Ag^2Cl.

Action du chlorure cuivrique sur l'argent.

Lorsqu'on soumet l'argent métallique à l'action soit du chlorure cuivrique, ou, ce qui donne le même résultat, d'un mélange de sulfate de cuivre et de chlorure d'ammonium, il se produit une action très rapprochée de celle du chlorure ferrique, mais plus énergique, et le chlorure rouge qui en résulte est apte à un avivage de teinte, quoique, sous ce rapport, il offre de grandes variations.

Comme dans le cas du chlorure ferrique, cette action du chlorure cuivrique sur l'argent est indiquée dans les traités comme un moyen d'obtenir le sous-chlorure d'argent, objet pour lequel il est aussi peu convenable que le sel de fer.

Comme méthode pour préparer le chlorure rouge, on ne peut le recommander. Il est pénible d'arriver à l'élimination complète du cuivre.

Un échantillon analysé s'est montré composé de chlorure blanc avec 6.28 pour 100 de sous-chlorure.

Action des protochlorures sur les solutions d'argent.

Chlorure cuivreux. — Lorsqu'on verse une dissolution très étendue de nitrate d'argent sur du chlorure cuivreux, il en résulte une poudre grossière noire, que l'ébullition avec l'acide nitrique fait tourner au rouge; l'acide en extrait peu ou point d'argent.

Chlorure ferreux. — Lorsqu'on fait dissoudre du nitrate d'argent dans un léger excès d'ammoniaque et qu'on verse cette solution dans une dissolution concentrée de chlorure ferreux, il en résulte un précipité qui est tantôt verdâtre, olive sombre, et tantôt grisâ-

tre. Par un lavage à l'acide sulfurique étendu, ce produit devient pourpre brunâtre et la nuance est avivée par l'ébullition avec l'acide nitrique étendu. On l'a trouvé contenir 4.26 pour 100 de sous-chlorure.

Photochlorure par l'action de l'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène à 100° sur du citrate argentique, comme dans le procédé de Wohler, on voit se produire une poudre noire ou d'un brun foncé, consistant en citrate argenteux, argent métallique et d'autres substances peut-être. Cette poudre, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique et, subséquemment, par l'acide nitrique, fournit du photochlorure dont la couleur caractéristique apparaît quelquefois aussitôt qu'on ajoute l'acide chlorhydrique. Mais, plus fréquemment, la substance après l'action de cet acide a précisément l'apparence de l'argent réduit par la voie humide et la couleur rouge paraît seulement après le traitement par l'acide nitrique. L'acide étendu, même froid (avec un contact de plusieurs heures), isole le chlorure rouge; l'acide bouillant donne le même résultat en un instant.

Couleur pourpre très belle. Un échantillon soumis à l'analyse a été trouvé formé de chlorure normal combiné avec 3.11 pour 100 de sous-chlorure.

Photochlorure par l'action de la potasse et des substances organiques oxydables.

Il n'y a pas de meilleure méthode pour obtenir le photochlorure que d'agir sur un sel d'argent par la potasse et certaines substances organiques. Le sucre de lait, la dextrine et l'aldéhyde, en particulier, donnent de bons résultats. Le sucre de lait agit rapidement, la dextrine lentement. Les autres substances avec lesquelles j'ai obtenu, conjointement avec la potasse, de beau chlorure, sont : la gomme, le tannin, l'acide gallotannique, la manne, la glycérine, l'alcool, l'acide carbolique, etc. — Leur nombre peut, sans aucun doute, être multiplié à l'infini. Lorsque l'action est parvenue à l'état convenable, état qui, pour le sucre de lait, peut être atteint en moins d'une minute et exige une demi-heure pour la dextrine, on ajoute HCl, au contact duquel le précipité change d'apparence, mais ne présente pas sa couleur caractéristique avant d'avoir été soumis à l'ébullition avec l'acide nitrique. On obtient le meilleur résultat lorsque le précipité, après addition de HCl, offre une riche teinte de brun de noix (1) qui passe, au contact de l'acide nitrique, aux nuances pourpre et carmin brûlé quand l'agent réducteur a été le sucre de lait, la dextrine ou l'aldéhyde. Lorsqu'on a fait usage du chlorure comme sel d'argent, naturellement le traitement par HCl devient superflu.

Un échantillon obtenu en faisant agir le nitrate d'argent, la potasse, puis la dextrine, a été trouvé contenir 2.26 pour 100 de sous-chlorure.

Un autre, obtenu par le nitrate d'argent, le sucre de lait et la potasse, ne contenait pas plus de 0.34 pour 100.

De même que pour les exemples précédents, ces déterminations sont uniquement utiles pour indiquer l'extrême variabilité de ces substances et leurs limites de composition approximatives.

Autres réactions conduisant à la formation du photochlorure.

Nous ajoutons ici quelques exemples de plus pour faire ressortir la variété des moyens par lesquels ce produit peut être obtenu.

La réaction suivante est une de celles qui ont de l'intérêt. Si l'on rend une solution de sulfate ferreux fortement acide par HCl, et si l'on ajoute une solution de nitrate d'argent, ce métal est précipité en chlorure blanc. Mais si la solution d'argent a reçu

(1) Un échantillon pris à cette période, et avant traitement par l'acide nitrique, a été trouvé contenir 92.68 pour 100 d'argent, et montrant ainsi le mélange d'argent métallique avec du chlorure et du sous-chlorure.

préalablement un peu d'ammoniaque, assez pour redissoudre l'oxyde, mais beaucoup moins qu'il n'en faut pour neutraliser l'acide ajouté dans la dissolution de fer, l'argent est précipité en chlorure rouge. Ainsi obtenu, sa couleur est d'abord pourpre sombre ou noirâtre; mais par purification, comme on l'a décrite plus haut, on obtient un bon produit. Toutefois, cette méthode est difficilement de nature à produire les nuances splendides de cuivre rouge dont il est possible d'occasionner la formation par l'action du chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque sur le sulfate ferreux, auquel on ajoute de l'acide sulfurique étendu.

La teinte colorée présentée spécialement par chaque échantillon a toujours de l'intérêt. parce que, nous l'avons dit plus haut, elle modifie l'action exercée sur le composé par le spectre.

Oxalate de protoxyde de fer et potasse. — L'« oxalate développeur », aujourd'hui bien connu, que j'ai décrit dans le *Journal de la science américaine* il y a quelques années, précipite du nitrate d'argent une poudre noire. Ce précipité, traité par HCl, change à peine d'apparence; mais lavé, puis bouilli avec l'acide nitrique, il passe à une nuance pourpre intense.

Pyrogallol. — Il est capable de conduire à la formation du photochlorure. Lorsqu'une solution ammoniacale de chlorure d'argent est versée dans une dissolution aqueuse de pyrogallol, rendue fortement acide par HCl, en proportion telle que les solutions mélangées demeurent fortement acides, il s'y forme un précipité grisâtre qui devient d'un rose brillant par le lavage suivi d'un traitement à l'acide nitrique étendu et chaud.

L'*oxyde ferreux* diffère essentiellement d'avec le sulfate ferreux dans son action sur les solutions d'argent. Une solution de nitrate d'argent mêlée avec une solution de sulfate ferreux précipite de l'argent métallique gris. Mais si l'on a préalablement ajouté de la potasse ou de la soude à la solution ferreuse, puis le nitrate d'argent suivi de HCl, le chlorure rouge se forme abondamment. Cette réaction est semblable à celle précédemment décrite, dans laquelle on mêle une solution ammoniacale d'argent avec une solution de sulfate ferreux.

A la même classe de réactions appartient la suivante :

Le carbonate d'argent, avec excès de carbonate de sodium, est versé dans une solution de sulfate ferrique, et, après un repos de quelques minutes, on ajoute de l'HCl en excès. L'argent est converti en chlorure rouge.

Il a paru possible que l'argent lui-même pût être l'agent de réduction de son chlorure. On a fait l'expérience de la manière suivante : on a fait un mélange intime de chlorure fraîchement précipité et encore humide avec de l'argent métallique en poudre fine et un peu d'eau. Ce mélange fut chauffé jusqu'à l'ébullition de l'eau, puis on ajouta de l'acide nitrique. Après la fin de son action, le chlorure avait pris une couleur rose intense.

On obtient un résultat semblable sans l'aide de la chaleur, mais la couleur produite est beaucoup plus pâle.

Un fait analogue à celui-ci est le suivant : lorsqu'on réduit un fragment de chlorure fondu, dans un creuset, par du zinc et de l'acide sulfurique étendu, si l'on interrompt la réduction avant qu'elle soit terminée et si l'on élimine l'argent métallique en le faisant dissoudre dans de l'acide nitrique chaud, le chlorure d'argent restant présente la coloration rose.

Lorsqu'on met HCl et Ag ensemble en contact avec un agent oxydant tel que le bichromate ou le permanganate, on donne naissance à un chlorure coloré. Les chlorures de ce genre, je ne les ai pas examinés spécialement, mais il y a peu de doute à avoir sur l'identité de leur nature avec celle des précédents. Il en est de même encore, lorsqu'on met l'argent en contact avec un mélange de chlorure et de chlorate de potassium qu'on traite avec précaution par l'acide sulfurique étendu.

Les réactions qui viennent d'être décrites serviront à montrer la variété très étendue des conditions dans lesquelles se forment des photosels. La plupart des méthodes ici

décrites représentent chacune une classe entière de réactions, toutes comprises dans la même voie générale, et ces classes peuvent sans aucun doute être encore augmentées.

Presque toutes les solutions d'argent, mises en contact avec presque tous les agents réducteurs et traitées ensuite par H Cl, occasionnent une formation de photochlorure. Toute influence chlorurante, ou à peu près, mise à même d'agir sur l'argent métallique a le même résultat. Ou bien quand on met l'argent en contact avec un agent d'oxydation quelconque, presque et avec H Cl, on peut dire sans exagération que le nombre des réactions qui conduisent à la formation du photochlorure est beaucoup plus grand que celui des réactions qui conduisent à la production du chlorure normal.

Réactions du photochlorure.

Exposées à la lumière diffuse ordinaire, toutes les nuances vives du photochlorure d'argent passent rapidement au pourpre, puis au pourpre noir. Les nuances ternes sont plus lentement modifiées.

Le chlorure de mercure le fait passer graduellement à un blanc sale.

Le nitrate mercurique le dissout aisément et complètement, mais paraît le décomposer, car on ne peut l'en extraire qu'à l'état de chlorure blanc.

Le chlorure de potassium semble n'avoir aucune action.

Le bromure de potassium le convertit promptement en un lilas sombre qui, après une douzaine d'heures, n'offre pas de nouveau changement.

Au contact de l'iodure de potassium, la couleur passe instantanément au bleu gris. Ce changement est produit par une quantité d'iodure trop petite pour dissoudre même une trace d'argent. Le liquide filtré n'est pas assombri par le sulfure d'ammonium. Avec une quantité plus grande, l'argent se dissout en abondance. Si l'on continue l'action en ajoutant de la solution d'iodure, la substance prend une teinte de plus en plus foncée et diminue jusqu'à ce qu'il reste seulement quelques points noirs à peine visibles.

Traitée par la solution étendue de chlorate de potassium et H Cl, la substance rouge passe graduellement au rose, à la couleur de chair, et finalement au blanc pur.

L'action de la chaleur sur le photochlorure est très curieuse; en général, elle tend à le passer au rouge. Des échantillons d'apparence tout à fait noire sont rendus nettement pourpre ou chocolat en les chauffant à 100°, dans une étuve à dessiccation. Souvent, lorsque la substance vient d'être séparée par une addition de H Cl, elle est d'un gris pur : ce gris passe souvent au rose par un simple chauffage à 100° (ceci se présente lorsqu'il s'est formé une variété grise; si la nuance grise est due à l'argent métallique mélangé elle n'est enlevée que par ébullition avec l'acide nitrique).

Le changement de couleur, assez surprenant, qu'on a souvent lieu d'observer lorsqu'on fait bouillir la substance brute avec l'acide nitrique (parfois d'un gris sombre, noirâtre ou cramoisi) est dû à trois actions concurrentes : celle de la chaleur seule, l'élimination de l'argent et la destruction du sous-chlorure combiné.

Il n'est pas possible d'extraire le chlorure normal des photochlorures par un dissolvant tel que le chlorure d'ammonium en laissant à part le sous-chlorure. Lorsqu'on traite le chlorure rouge par des portions successives de *Chlorure d'ammonium bouillantes de solution concentrée* et en grand excès, le composé diminue peu à peu jusqu'à ce qu'il reste — si l'opération est assez longtemps prolongée — un petit résidu de couleur grise vive, lequel consiste en argent métallique et se dissout sans résidu dans l'acide nitrique.

Si l'on remplace le chlorure d'ammonium par le chlorure de sodium, le même résultat se produit avec cette seule différence que l'opération est de beaucoup plus fastidieuse. Si on la prolonge jusqu'à ce que la solution bouillante n'enlève pas de traces de chlorure d'argent, le résidu se trouve réduit simplement à de l'argent métallique.

Action de la lumière sur le chlorure d'argent normal.

Lorsqu'on expose à la lumière du chlorure d'argent précipité par un excès de HCl, il devient d'une couleur très foncée avec le temps, l'acide nitrique fort de $D = 1.36$ et, froid, n'en extrait qu'une trace d'argent.

La principale action de lumière sur AgCl (précipité en présence d'un excès de HCl) consiste dans la formation d'une petite quantité de sous-chlorure qui entre en combinaison avec le chlorure blanc non modifié, pour produire le photochlorure, et le rendre ainsi capable de résister à l'acide nitrique fort. En même temps, il se forme une trace soit d'argent métallique, soit de sous-chlorure libre, il est impossible de dire lequel. Après la formation d'une certaine quantité — très limitée — de photochlorure, l'action de la lumière paraît s'arrêter. Cet arrêt a été remarqué par de nombreux observateurs, le plus exactement peut-être par le docteur Spencer Newbury.

La nature du produit, formé par l'action prolongée de la lumière sur le chlorure d'argent, semble donner de l'appui à la conclusion que le sous-chlorure est combiné avec la totalité du chlorure normal, plutôt à la manière des laques qu'en proportions équivalentes. Si ce dernier mode était le véritable il paraît probable que l'action continuée de la lumière ne pourrait s'étendre à une décomposition beaucoup plus considérable qu'on ne la trouve par l'expérience.

L'action de la lumière dans la formation de ce qu'on nomme l'image latente sera examinée dans la seconde partie de ce mémoire.

Photobromure et photoïodure.

Il a été dit précédemment que le brome et l'iode forment avec l'argent des combinaisons analogues sous tous les rapports à celles du chlore.

Une étude plus spéciale des composés du brome et de l'iode doit attendre un des prochains numéros du *Journal de la Science américaine;* nous parlerons seulement ici de la formation de ces composés : elle a lieu de la même manière que ceux du chlore. Ils sont moins stables que ces derniers et, par conséquent, le nombre des réactions qui conduisent à leur formation est notablement plus limité.

Toutefois, chacun d'eux se forme dans une grande variété de réactions et avec la même facilité que le chlorure. Par la couleur, ils sont la plupart impossibles à distinguer du chlorure, mais ils présentent des réactions différentes.

Relations du photochlorure avec l'héliochromie.

Le photochlorure a été étudié en même temps dans le spectre et sous des verres colorés.

La variété du photochlorure colorée en rose est celle qui a donné le meilleur résultat. Dans le violet du spectre, elle a pris une couleur violette pure; dans le bleu, un bleu d'ardoise. Elle a montré une tendance à blanchir dans le vert et le jaune; dans le rouge, elle est restée sans changement.

Le maximum d'effet s'est montré près de la ligne F, en même temps qu'un autre maximum, à l'extrémité du violet visible, et moins accusé que celui de F.

Sous les verres colorés, on a obtenu des nuances plus brillantes; sous deux épaisseurs de verre rubis foncé, le rouge est devenu plus brillant et plus riche; sous le verre bleu, plusieurs échantillons ont donné un beau bleu, d'autres simplement du gris. Sous le verre de cobalt, on a facilement obtenu un bleu foncé. Sous le violet de manganèse, un beau violet très distinct de la nuance produite par le cobalt. — Le verre vert a produit peu d'effet; le jaune a parfois été faiblement reproduit, mais rarement. Cependant, le verre jaune du commerce, même le jaune foncé, passe au travers de presque toutes les parties du spectre, comme on peut facilement le reconnaître, en le recevant dans le spectroscope.

Les variétés du chlorure pourpre foncé ne donnent pas d'aussi bons résultats que les nuances roses et cuivreuses. Ces dernières ont beaucoup de points de ressemblance avec la substance des pellicules de Becquerel, ressemblance de couleur, probablement de composition, autant qu'on peut juger la constitution de ces pellicules d'après leur origine; elles sont beaucoup trop minces pour être soumises à l'analyse, et la ressemblance des conditions curieuses dans lesquelles leur couleur est modifiée par la chaleur rend inévitable, au moins en apparence, la conclusion qu'elles ont des relations extrêmement étroites.

Il y a certainement ici un champ vaste et des plus intéressants pour des expériences. On a peine à trouver deux échantillons de photochlorure donnant exactement les mêmes résultats avec la lumière colorée, ce qui fait concevoir de nombreuses modifications. Il y a un très grand avantage dans cette méthode sur une quelconque des précédemment connues que la substance peut être obtenue en quantité quelconque demandée et dans la condition la plus favorable aux expériences.

L'action de la lumière sur le photochlorure peut être modifiée dans des limites assez étendues en plaçant d'autres substances à son contact. Toute substance capable de dégager du chlore semble exercer une certaine influence sur son action : le chlorure ferrique agit souvent d'une manière favorable ainsi que les chlorures stannique et cuivrique.

Evidemment, un point important dans tous les procédés héliochromiques est que la lumière blanche soit représentée par du blanc dans l'image, et c'est par conséquent une condition essentielle que la lumière blanche doive exercer une action de blanchissement sur la matière sensible dont on fait l'emploi.

Le chlorure rouge ne blanchit pas, mais s'assombrit dans la lumière blanche; mais la propriété de blanchir, dans des limites très étendues, peut lui être conférée par certains autres chlorures, en particulier par le chlorure de plomb et le chlorure de zinc.

Je considère ce fait comme très important.

Un autre sujet intéressant est l'exaltation de la sensibilité, et, celui-ci, je le trouve accompli d'une manière tout à fait remarquable par le salicylate de sodium, dont la présence triple au moins l'action de la lumière sur ces substances, et probablement sur d'autres.

Je suis persuadé que dans les réactions dont je viens de faire la description est enfermé l'avenir de l'héliochromie et que, sous une forme ou sous une autre, ce beau chlorure rouge est destiné à conduire éventuellement à la reproduction des couleurs naturelles.

FALSIFICATION DES HUILES

Par T. Bruce Warren

(*Chemical News*, 25 mars 1887.)

Tous ceux qui ont donné un grande attention à l'étude des huiles sentent qu'il nous est difficile de nous féliciter en considérant le peu qu'on a fait, pendant les vingt dernières années, pour rendre nos connaissances sur ce très important sujet plus complètes et plus dignes de confiance.

A peu d'exceptions près, et d'insignifiantes, en réalité, tout ce qui paraît de temps en temps dans nos journaux chimiques peut être trouvé dans les *Corps gras industriels* de Château (1864) et le *Manuel d'huiles* de Fontenelle (1866).

Ce qui suit est emprunté au *Standard* du 7 courant, sous la responsabilité de son correspondant de New-York : — « La Corporation d'huile de graine de coton américaine pure, dont le capital n'est pas connu du public, mais qu'on suppose d'environ trente ou quarante millions de dollars, monopolise les affaires d'après les méthodes de la Compa-

gnie d'huile Unie; de telle sorte que lorsque, en quatre jours, le stock tombe de soixante-trois à quarante-deux, la matière est devenue d'une importance grande comme le monde. Il paraît que le lard américain, qui est exporté partout, est grandement adultéré avec de l'huile de graine de coton. MM. Armour et Cᵉ, de Chicago, disent qu'ils emploient un cinquième de leur produit total à l'adultération de leur lard. Comme la Compagnie d'huile vraie vend son huile trop cher et a même formé le projet d'emballer son lard elle-même, la Compagnie Armour arrête ses moulins à huile de graine de coton. Une répétition des fraudes sur l'oléo-margarine paraît assez vraisemblable.

Cette annonce est une insulte si manifeste au talent reconnu de nos analystes que je ne puis me retenir plus longtemps de publier la valeur d'un nouveau réactif qui est destiné à une adoption très étendue.

Dans la fabrication de l'oléo-margarine en ce pays, l'huile de graine de coton est plus largement employée qu'on ne le croirait généralement; d'après cela, l'huile de lard anglaise peut être suspectée, sans injustice, de tomber dans la même catégorie que l'huile américaine.

J'ai eu l'occasion, il y a quelques mois déjà, d'examiner plusieurs échantillons d'huile de lard, les uns d'Angleterre, les autres d'Amérique. J'ai dû reconnaître, non sans motif, que l'huile américaine est adultérée avec plus de 50 pour 100 d'huile de graine de coton, et l'huile anglaise avec 25 pour 100 environ. Plus récemment, j'ai examiné une huile américaine, et je suis en droit de parler d'elle d'une manière beaucoup plus favorable. Si elle est adultérée quelque peu, elle n'est certainement pas mêlée avec de l'huile de graine de coton, à ce point que je la considère comme de l'huile de lard pure.

Depuis que l'huile de lard est largement employée comme lubrificateur et est d'un prix presque double de celui de l'huile de graine de coton, c'est un objet de grande importance de pouvoir découvrir son adultération par l'huile de graine de coton.

L'huile de lard ne tourne pas, par elle-même, au vert si aisément lorsqu'on la place dans des vases de métal, tel que le bronze, le laiton, etc.; mais quand elle est mêlée d'huile de graine de coton, son action est très promptement perceptible. La température à laquelle un mélange de ces deux huiles devient pâteux, comparé à l'huile de lard, donne une juste idée de ce qu'on peut penser relativement à la proportion de l'adultérant.

Quand l'huile de graine de coton a été épaissie par une oxydation partielle (par insufflation d'air dans l'huile chauffée), elle peut tromper le chimiste amené à une conclusion par cet accident; mais, en pareil cas, son action sur les métaux est d'une rapidité bien plus prononcée.

Autant que mes observations ont pu s'étendre, toutes les huiles qui ont une tendance à s'épaissir sont attaquées par le chlorure de soufre, et c'est au moyen de cette substance, après l'avoir étendue par le bisulfure de carbone ou l'éther de pétrole, que je sépare une classe d'huiles d'avec l'autre.

L'huile de graine de coton a été largement importée en Italie à une époque, et de ce pays, pour falsifier l'huile d'olive. Elle est remplacée maintenant, je crois, par l'huile de sésame, laquelle, étant une huile aisément vulcanisable, est plus facile à découvrir par le chlorure de soufre que l'huile de graine de coton.

Je puis dire dès à présent que les huiles qui sont attaquées par le chlorure de soufre agissent très inégalement avec ce réactif; mais je me propose de considérer ce point en détail dans un temps prochain.

Il y a peu de temps, je fus informé par une maison de courtiers en huile qu'il n'y avait pas d'huile de sésame sur le marché! En France, l'huile de sésame a été employée pour des usages culinaires pendant ces dernières années. On ne peut mettre en doute qu'elle soit agréable et nourrissante, ce qui, par conséquent, explique notre payement de 5 shillings par gallon d'huile d'olive, lorsqu'elle est adultérée par l'huile de sésame, dont le prix, à Dunkirk, est d'environ 2 sh. 6 den. par gallon.

J'ai en ce moment sous les yeux un prix-courant de courtier en huiles dans lequel

l'huile d'olive *à manger* est cotée 5 shillings par gallon, et une autre qualité de la même huile 2 shillings. J'ai su qu'on en avait fourni récemment à 1 sh. 8 den. le gallon.

Je suis amèrement convaincu que nos experts en huile ne sont pas à l'abri de la licence, allant jusqu'à la malhonnêteté, par un attachement trop explicite aux vieilles méthodes de recherche, et c'est dans l'espoir de donner de l'intérêt à ce sujet que je publie un peu à contre-cœur cette information; — je dis *à contre-cœur*, parce que j'ai la conviction que des praticiens malhonnêtes seuls peuvent se livrer à une pratique frauduleuse au lieu d'une autre plus convenable, afin de dérouter dans les recherches.

L'usage actuel de l'huile de graine de coton et de l'huile de sésame comme adultérants dans les cas indiqués trahit un degré d'ignorance qui est simplement effrayant.

L'huile de castor, qui n'est pas regardée comme huile siccative, est violemment attaquée par le chlorure de soufre; en pareil cas, il est bon d'étendre largement le chlorure avec le bisulfure de carbone.

Lorsque les huiles sont soumises à l'action de ce réactif, elles sont converties en un solide, en masses d'une pulvérisation facile, dont l'huile inattaquée peut être extraite aisément par le sulfure de carbone. Par évaporation de ce dissolvant, on obtient la quantité d'huile inattaquée.

Avec l'huile de lard, quelques précautions sont nécessaires; mais je parlerai plus longuement de ce sujet dans une prochaine occasion.

Je puis dire seulement que toute personne ayant pu observer cette réaction ne saurait oublier aisément le changement caractéristique, et cependant, chose étrange à dire, cette réaction a été l'objet d'un brevet pris par Alexandre Parkes aussi anciennement que 1846.

L'écrivain a breveté, en 1871, la fabrication de composés analogues par fusion du soufre avec ces huiles. J'ai appelé le composé résultant « *thionoline* ».

Je suis heureux de dire qu'un analyste expérimenté dans ces matières a gracieusement consenti à mettre en pratique cette méthode d'examen des huiles; car je suis convaincu que nos méthodes actuelles d'analyse des huiles sont défectueuses et que, par conséquent, le manufacturier fraudeur a toute facilité d'offrir ses « mélanges » sans qu'on puisse dire un mot pour lui donner des notions plus justes du « caveat emptor ».

Recherche et mesure du thallium dans le platine.

Par N. Warren.

(*Chemical News*, 27 mai 1887.)

Ayant eu récemment l'occasion de chauffer au rouge un certain nombre de fils de platine de différentes dimensions, j'ai été grandement frappé de la nuance verte intense communiquée par plusieurs de ces fils à la flamme de Bunsen, et je me hâtai de chauffer au blanc, au moyen d'un chalumeau, et d'examiner la couleur au spectroscope. La lumière produite développait une raie verte unique, incontestablement caractéristique du métal thallium.

De ces fils soumis à l'analyse, les plus fins donnaient la flamme de beaucoup la plus intense, apparemment parce que la chaleur était plus en état de produire le ramollissement du métal. Des échantillons de platine en feuilles furent aussi soumises aux mêmes épreuves et, dans la majorité des cas, ils communiquèrent à la flamme une légère teinte verte, bien que dans un assez grand nombre de cas cette coloration n'ait semblé se signaler que par une absence totale.

J'ai récemment soumis des échantillons des mêmes fils à une analyse gravimétrique attentive, en opérant sur 10 grammes de chacun d'eux et les faisant dissoudre dans l'eau régale pure; après évaporation à siccité au bain d'eau, le résidu sec était redissous dans une petite quantité d'eau distillée et légèrement acidifiée avec de l'acide nitrique pur. On ajouta ensuite quelques gouttes d'acide iodhydrique dans le but de précipiter

le thallium en iodure de thallium. Le petit précipité obtenu fut mis en digestion pendant plusieurs heures dans le bain-marie, filtré et bien lavé, avec de l'alcool pur, pour enlever toute trace d'iode libre dont le précipité pouvait être souillé. Le précipité lavé fut alors détaché du papier par le moyen d'une petite quantité d'alcool et reçu dans une capsule en platine pesée, où l'on fit sécher à 100° jusqu'à ce que son poids restât constant, puis on calcula le pourcentage du thallium existant d'après le poids obtenu.

Ce poids, dans plus d'un cas, quoique minime, s'éleva à 0.1 pour 100, et en moyenne de 0.2 à 0.1 pour 100, dans les échantillons de fils qui renferment les quantités comparativement beaucoup plus grandes que les lames.

Une recherche toute semblable fut faite sur divers échantillons de minerai de platine qui tous offrirent des traces distinctes de thallium.

On a fait aussi des expériences relatives à l'action du thallium lorsqu'il est allié au platine. Le résultat a été que 0.5 pour 100 rendent le platine absolument impropre à la fabrication des fils, parce qu'il rend le platine très nettement cassant; et que même 0.1 pour 100 diminue considérablement sa force de tension et sa durée, en même temps que 2 pour 100 rendent le métal susceptible de fondre aisément à une chaleur rouge.

SUR LES OXYDES INFÉRIEURS DE MOLYBDÈNE

Par M. WILHELM MUTHMANN.

(*Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 238, livr. 1 et 2.)

Un des groupes les plus intéressants du système de Mendeleïeff est le groupe chromique, comprenant le chrome, le molybdène, le tungstène et l'uranium. Ces métaux sont capables de former un nombre excessivement grand de combinaisons. Ils se manifestent comme des éléments, 2, 3, 4, 5, 6 et même 8 valents, et, par conséquent, un métal de ce groupe forme *à lui seul* presque toutes les combinaisons typiques que donne séparément chacun des autres éléments.

Les oxydes inférieurs offrent un caractère basique bien prononcé, tandis que les oxydes supérieurs sont de forts acides. Les oxydes intermédiaires, comme les bioxydes de molybdène, de tungstène et d'uranium, sont des corps complètement indifférents et analogues avec les peroxydes de plomb et de manganèse. Dans le cas de chrome, l'oxyde le plus inférieur est un réducteur très énergique, tandis que l'acide chromique agit comme un fort oxydant. Avec les halogènes, les métaux du groupe chromique forment des combinaisons du type MCl^2, MCl^3, MCl^4, MCl^5 et MCl^6.

Ce groupe a depuis longtemps attiré l'attention des chimistes et bien des travaux ont été consacrés à l'étude des analogies et des rapports entre les membres de ce groupe. C'est notamment Cl. Zimmermann qui a beaucoup contribué à la connaissance de ces corps. Ses recherches sur le chrome et l'uranium, aussi bien que les recherches de Pfordten sur le molybdène et le tungstène, ont conduit à des résultats très intéressants. La ressemblance entre les deux derniers métaux ressort de l'analogie qui existe entre leurs sels sulfuriques, étudiés par Krüfs et Corleis. Le premier a obtenu la combinaison MoS^4 et démontré par là que le molybdène, ainsi que l'uranium, peut se manifester comme un élément octovalent; d'autre part, Alibégoff a réussi à démontrer, par la préparation du monosulfure d'uranium, que, dans ses combinaisons les plus simples, cet élément ne diffère pas, au point de vue de sa valence, avec les autres métaux du même groupe.

Tous les quatres métaux jouissent de la curieuse propriété de former très facilement les oxydes intermédiaires, c'est-à-dire ceux qui, d'après leur composition, tiennent le milieu entre deux combinaisons oxygénées plus simples et doivent être considérés comme des corps salins dans lesquels l'oxyde supérieur fonctionne comme acide, et l'oxyde inférieur comme base. Il est remarquable que les combinaisons de cette sorte, formées

par le chrome, n'offrent aucune analogie avec celles formées par l'uranium, les premiers dérivant du *sesquioxyde* et du trioxyde, et les dernières du *bioxyde* et du trioxyde. Il paraît que le bioxyde de chrome, proprement dit, analogue aux bioxydes de molybdène, de tungstène et d'uranium, n'existe pas en général. Ce qu'on appelle « peroxyde de chrome » n'est, d'après ses propriétés, autre chose qu'une combinaison de sesquioxyde de chrome et d'acide chromique $CrO^3\,Cr^2O^3$.

Il nous a paru très intéressant d'étudier les oxydes correspondants de molybdène sur lesquels il existe dans la littérature des données contradictoires, et d'établir s'ils s'approchent des oxydes chromiques ou des oxydes molybdiques. Disons à l'avance que nos recherches nous ont conduit à reconnaître une parfaite analogie entre le molybdène et l'uranium; mais aucune observation n'est venue dénoter l'existence d'une combinaison analogue aux oxydes intermédiaires de chrome. Etant donné qu'il est plus que probable que les combinaisons correspondantes de tungstène renferment aussi le bioxyde comme base, nous nous trouvons en présence de ce phénomène remarquable que trois membres d'un groupe forment des combinaisons analogues, tandis que le quatrième qui est l'élément initial du groupe, offre une déviation; et si l'on prend en considération que le chrome diffère sur quelques autres points importants avec les trois autres métaux, — nous ne rappellerons que l'instabilité de l'acide chromique, l'absence des combinaisons chlorées supérieures au chlorure chromique Cr^2Cl^6, la non-existence de l'isomorphie entre les molybdates et les chromates, — on arrive à la conclusion que ce phénomène offre quelque chose d'analogue avec ce qu'on observe, par exemple, dans le groupe de métaux alcalins ou le groupe d'halogènes. Les membres ayant un poids atomique plus élevé offrent des analogies que l'on ne retrouve pas chez les membres inférieurs des groupes. C'est ainsi que le sodium et le lithium diffèrent à plusieurs égards avec le potassium, le rubidium et le césium. Il en est de même du fluor et du chrome, lorsqu'on les considère en rapport avec les membres de leurs groupes respectifs.

Nous avons terminé le présent travail par la description de quelques sels dans lesquels le bioxyde de molybdène fonctionne comme acide. Ces sels présentent un certain intérêt, étant donné qu'on ne connaît jusqu'ici aucune combinaison de cette sorte qui soit formée par les autres métaux du même groupe.

Méthodes analytiques.

Pour déterminer le molybdène dans les oxydes dont on va lire la description, nous nous sommes servis de deux méthodes élaborées par Pfordten. En général, ces méthodes donnent des résultats satisfaisants. Seulement, en déterminant le métal par réduction, il faut avoir le soin de bien nettoyer le creuset de platine qui sert à l'opération, parce que le molybdène s'allie jusqu'à un certain point avec le platine et ne peut être séparé par *aucun* moyen, surtout quand le creuset à servi plusieurs fois. Si on chauffe celui-ci à l'air, il se forme des oxydes qui se volatilisent. Mais cette volatilisation ne va pas jusqu'au bout, puisque, en chauffant dans un courant d'hydrogène un creuset traité de cette façon, il nous arrivait presque toujours de constater une légère diminution de poids. C'est pour cette raison que, s'il s'agit d'obtenir des résultats précis, le creuset doit être rapidement chauffé au rouge pendant dix minutes dans un courant d'hydrogène, avant d'être pesé. Cette opération est absolument indispensable quand on désire se servir de la méthode Pfordten pour déterminer le poids atomique du molybdène.

S'il ne s'agissait que de déterminer le degré d'oxydation d'un oxyde qui se trouve en solution, nous nous servions d'une méthode qui, que nous sachions, n'a été jusqu'ici employée. Nous en donnons la description en raison des résultats exacts qu'elle fournit. Cette méthode repose sur la détermination de la quantité d'oxygène qui est nécessaire pour oxyder en acide molybdique une quantité déterminée d'oxyde et la quantité correspondante de Mo^2O^3. Cette quantité d'oxygène étant déterminée, il est facile de cal-

culer le degré d'oxydation de l'oxyde examiné. On procède de la manière suivante :

Un volume déterminé de la solution à essayer est titré avec une solution de permanganate de potasse, et puis un volume égal de la solution est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique et titré avec la même solution de permanganate de potasse. La proportion d'oxygène cherchée se détermine facilement d'après le rapport entre les volumes de la solution de permanganate de potasse employés dans les deux cas. Naturellement, il n'est pas nécessaire de connaître le titre de cette solution.

La cause qui contribue à rendre les résultats de cette méthode très exacts réside dans ce fait que la proportion d'oxygène nécessaire pour oxyder l'oxyde examiné en acide molybdique varie très fortement avec le moindre changement de la teneur de la solution en oxygène. Le tableau suivant montre cette proportion d'oxygène, calculée pour les différents oxydes de molybdène.

		Oxygène pour 100.
MoO^2	1 : 1 1/2	25.00
Mo^5O^{12}	1 : 2 1/2	28.57
Mo^2O^5	1 : 3	29.41
Mo^3O^8	1 : 4 1/2	30.77
Mo^5O^{14}	1 : 7 1/2	31.82

Quand il fallait déterminer directement la teneur d'un oxyde en oxygène, on procédait comme il suit :

0 gr. 3 de substance étaient pesés dans un tube à boules en verre réfractaire et réduits en métal par un courant d'hydrogène desséché à l'aide de l'acide sulfurique et du pentoxyde de phosphore. La vapeur d'eau formée était absorbée par du chlorure de chaux. Cette méthode donne des résultats très satisfaisants.

I. — Réduction de l'acide molybdique par voie sèche.

En traitant l'acide molybdique par des agents réducteurs à une température élevée, on obtient, suivant les conditions de l'expérience et les moyens employés, trois différents produits d'une composition constante.

Ce sont :

1° Le bioxyde de molybdène qui s'obtient par soustraction d'oxygène aux molybdates acides des alcalis.

2° Un produit intermédiaire entre l'acide et le bioxyde qui se forme pendant la réduction, en présence d'un acide molybdique à l'état libre.

On donne à ce produit pour formule Mo^3O^8 ; mais il ressort des recherches qui seront décrites plus tard, que sa composition correspond à la formule Mo^5O^{12}.

3° Le molybdène métallique qui se forme par l'action prolongée des gaz réducteurs sur l'acide molybdique à une température élevée.

Nous avons répété les expériences faites jusqu'ici dans cette voie, et nous croyons utile d'en donner ici les résultats, étant donné que ceux-ci diffèrent plus ou moins avec les données qu'on trouve sur cette matière dans la littérature.

1) *Bioxyde de molybdène.*

Svanberg et Struve (1) ont obtenu les premiers le bioxyde de molydène. Ils réduisaient le trimolybdate de potasse ou de soude par calcination prolongée dans une atmosphère d'hydrogène et, après avoir séparé par lavage le molybdate neutre non réduit, ils obtenaient une poudre brillante colorée en brun de tombac qui n'était autre chose que le bioxyde de molybdène.

(1) *Journal für prakt. Chem.* t. 44, p. 257.

Ainsi que l'a démontré pour la première fois Ullik (1), la réduction des molybdates s'effectue plus facilement à l'aide du zinc. On fait fondre une certaine quantité de trimolybdate de soude dans un creuset de porcelaine, on y introduit le tiers de son poids de zinc en petits morceaux et on chauffe pendant un certain temps. Après avoir laissé refroidir, on traite alternativement la fonte par la potasse caustique bouillante et l'acide chlorhydrique en répétant l'opération jusqu'à ce que le molybdate et le zinc soient séparés. Le résidu se compose de prismes brillants colorés en violet foncé qui montrent sous microscope un reflet violet clair.

Mais ils sont toujours accompagnés d'une poudre non cristallisée d'un gris noir qui se distingue apparemment du bioxyde de molybdène. Ullik prend cette poudre pour du plomb, le zinc employé par lui ayant toujours été souillé d'une légère quantité de ce métal. Mais c'est une erreur, parce que nous avons obtenu le même produit en employant du zinc chimiquement pur. Nous avons réussi à l'isoler et l'analyse a montré que c'est une combinaison d'oxyde de molybdène et d'oxyde de zinc, combinaison dont nous parlerons à la fin de ce travail. Comme cette substance se trouve à l'état de poudre extrêmement fine, on peut la séparer en majeure partie des cristaux par lavage. Mais on ne peut pas la séparer complétement, puisqu'à l'analyse des cristaux, on trouve toujours trop peu de molybdène. En réduisant les cristaux dans un courant d'hydrogène, j'ai obtenu les résultats suivants :

	I.		II.		Théorie : MoO^2
Mo...........	74.56	74.52	74.24	74.46	75.00

On obtient un produit plus pur en employant le cadmium à la place du zinc. Mais ce produit ne cristallise pas bien, et le cadmium se volatilise trop vite. Le magnésium réduit aussi le trimolybdate de soude, de telle sorte qu'il se forme du bioxyde de molybdène. Mais le bioxyde de magnésium manifestant, à un plus haut degré que l'oxyde de zinc, la tendance à se combiner avec le bioxyde de molybdène, un produit pur ne peut pas être obtenu par cette voie.

Le mieux est d'employer l'ammoniaque comme agent réducteur.

On procède ainsi qu'il suit :

8 grammes d'ammoniaque déshydratée, 7 grammes d'acide molybdique, 14 grammes de carbonate de potasse calciné et 7 grammes d'acide borique sont fondus ensemble dans un creuset de platine spacieux et maintenus en fusion, le creuset couvert, pendant plusieurs heures. Après refroidissement, il se forme un gâteau qui se laisse facilement enlever au creuset et est traversé par de beaux cristaux de bioxyde de molybdène. On obtient ceux-ci à l'état pur en faisant bouillir la fonte avec de l'eau.

C'est par cette voie que les cristaux de bioxyde de molybdène furent obtenus et décrits pour la première fois par Mauro et Panebianco (2).

Leur mémoire sur le bioxyde de molybdène renferme une erreur notable. Ils prétendent avoir obtenu cette combinaison par la fusion de l'acide molybdique, du carbonate de soude et de l'acide borique. Ceci est tout à fait invraisemblable, étant donné le fait bien établi que les combinaisons de l'acide molybdique avec les alcalis fixes peuvent être maintenues en fusion pendant un temps indéterminé, sans qu'il en survienne la moindre décomposition, et que l'acide borique n'exerce pas d'action réductrice. De fait, nous n'avons jamais réussi à obtenir par cette voie la moindre trace de bioxyde de molybdène. Il est toutefois à remarquer que Mauro et Panebianco employaient pour leurs expériences le produit du commerce qui contient jusqu'à 15 pour 100 de substances étrangères, dont 5 pour 100 d'ammoniaque.

L'acide molybdique employé par nous était épuré de la manière suivante :

Le molybdate d'ammoniaque du commerce était d'abord purifié par recristallisation

(1) *Liebig's Annalen*, t. 144, p. 227.
(2) *Gazz. chim. ital.*, t. 2, p. 501.

réitérée, jusqu'à ce que, volatilisée sur une feuille de platine, la substance ne laissât aucune trace de résidu. Ensuite, le sel était deshydraté et privé d'une partie de son ammoniaque par échauffement pendant plusieurs heures dans une capsule de platine et le produit était finalement chauffé au rouge sombre dans un courant d'oxygène pendant 4 à 5 heures. L'acide molybdique ainsi obtenu était complètement pur.

2) *Molybdate de bioxyde de molybdène*, $Mo^5 O^{12}$.

Lorsqu'on réduit d'après la méthode décrite plus haut, non pas le trimolybdate de soude, mais l'acide molybdique à l'état pur, et qu'on emploie un grand excès d'acide, ce n'est pas le bioxyde de molybdène que l'on obtient; celui-ci se combine avec l'acide en un oxyde intermédiaire obtenu pour la première fois par Berlin (1).

La composition de cet oxyde n'est pas encore bien définie. La meilleure méthode pour l'obtenir est celle qui fut primitivement employée par Berlin :

On chauffe pendant quelques minutes deux parties d'acide molybdique avec une partie de molybdate d'ammoniaque dans un creuset de platine couvert et on épuise par l'ammoniaque le contenu du creuset dont les parois et le couvercle se couvrent d'un sublimat violet poudreux. On obtient une poudre violette brillante, entremêlée de lourdes feuilles cristallines. Berlin y a trouvé 69.26 pour 100 de molybdène, ce qui correspond à la formule $Mo^3 O^8$, et c'est cette formule qui a été adoptée par tous les manuels de chimie.

Uhrlaub (2) a trouvé plus tard que le produit contenait une certaine quantité d'azote. Il était à croire, par conséquent, que la teneur de l'oxyde en molybdène était réellement plus grande, d'autant plus que la méthode employée par Berlin pour doser le molybdène — oxydation en acide molybbique dans un creuset ouvert — devait toujours déterminer une perte de molybdène à cause de la volatilité de l'acide molybdique.

Nous avons tâché tout d'abord d'obtenir un produit exempt d'azote et c'est le traitement par l'acide chlorhydrique qui nous l'a fourni. La substance résultant de l'épuisement par l'ammoniaque du produit décrit plus haut, est finement triturée et bouillie à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à disparition complète de la coloration jaune. Ce sont les combinaisons du molybdène avec l'azote — combinaisons dont la formation n'est pas du reste régulière — qui se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec cette coloration. Le produit obtenu de cette façon ne contient pas d'azote. Au moins, par aucun des moyens connus, nous n'avons pu en démontrer la présence.

Le dosagê du molybdène dans cet oxyde offre quelques difficultés, vu que celui-ci se volatilise en partie même à la température du rouge sombre. Quand on cherche à le doser de la manière ordinaire au moyen de la réduction par l'hydrogène dans un creuset de platine, il se produit toujours une perte de molybdène, une portion du produit étant entraînée par l'hydrogène et s'oxydant, à la sortie, en acide molybdique. L'oxydation se manifeste par une flamme rouge jaune. En interrompant l'expérience, on trouve les parois du creuset couverts d'un sublimat d'oxyde inaltéré. Pour obtenir un résultat aussi exact que possible, il ne faut élever la température que bien graduellement. Il est mieux de placer le creuset de platine dans un autre qui est plus grand et contient de la magnésie, et de chauffer la base du dernier pendant une demi-heure à la température du rouge sombre, en passant ensuite peu à peu au blanc. Voici les résultats obtenus par cette voie :

	Substance employée.	Mo trouvé.	Mo pour 100.	Moyenne pour 100.	Théorie Mo^5O^{12}.
1.....	0.2506 gr.	0.1785 gr.	71.23		
2.....	0.5304 gr.	0.3775 gr.	71.17	71.33	71.43 pour 100
3.....	0.2619 gr.	0.1875 gr.	71.59		

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, t. 49, p. 447.
(2) *Poggend. Ann.*, t. 101, p. 605.

Dans deux autres portions du produit obtenu, le molybdène a été déterminé à l'aide d'une solution de permangate de potasse. La substance a été oxydée dans un petit ballon à long col à l'aide de *l'eau régale*; le chlore a été chassé par ébullition et le produit a été réduit et titré de la manière que l'on sait.

Portion II.

1 centimètre cube de solution de $KMnO^4$ correspondait à 0.0008816 grammes d'oxygène.

Substance employée.	$KMnO^4$ consommé.	Mo pour 100.	Moyenne pour 100.	Théorie $Mo^5O^{\ 2}$.
—	Centimètres cubes.	—	—	—
0.2551 gr.	51.6	71.23	71.15	71.43 pour 100
0.1816 gr.	36.6	71.07		

Portion III.

1 centimètre cube de solution de $KMnO^4$ correspondait à 0,0008595 grammes d'oxygène.

Substance employée.	$KMnO^4$ consommé.	Mo pour 100.	Moyenne pour 100.	Théorie Mo^5O^{12}.
Grammes.	Centimètres cubes.	—	—	—
0.2088	43.5	71.62	71.33	71.43 pour 100
0.2239	46.1	71.36		
0.2120	44.0	71.36		
0.2810	58.0	70.96		
0.2087	43.5	71.67		
0.2944	61.3	71.58		

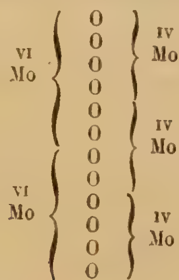
Dans les deux portions, la teneur en oxygène a été déterminée d'après la méthode décrite plus haut (p. 1105). Les résultats suivants ont été obtenus :

	Substance employée.	Eau formée.	Oxygène pour 100.	Moyenne pour 100.	Théorie Mo^5O^{12}.
	Grammes.	Grammes.	—	—	—
II.	0.2743	0.0880	28.52	28.52	28.57 pour 100
III.	0.2623	0.0841	28.50		
	0.2252	0.0723	28.54		

Les résultats de ces analyses suffisent amplement pour démontrer que l'oxyde en question a pour formule Mo^5O^{12}. Ces résultats viennent indirectement à l'appui de la manière de voir de Blomstrand (1) qui donne au péchurane pour formule U^5O^{12}. Ainsi que l'on sait, cette manière de voir a été vivement combattue il y a peu de temps par Rammelsberg (2).

Blomstrand considère le péchurane comme un dérivé de l'acide uranique hexabasique, UO^6H^6, qu'il nomme acide orthouranique. C'est l'uranium tétravalent qui se substitue à l'hydrogène de l'acide.

Pour le molybdate de bioxyde de molybdène, Mo^5O^{12}, cette constitution ressort du mode même de sa formation, et peut être représentée par la formule suivante :



(1) *Journ. für prakt. Chemie* [2], t. 29, p. 191.

(2) Comptes rendus de l'Académie prussienne des sciences, 1885, p. 97.

Quant à l'action sur ce corps des réactifs chimiques, il est à remarquer ce qui suit :

Il n'est pas attaqué à l'ébullition avec les alcalis, l'acide chlorydrique et l'acide sulfurique étendu. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout à l'échauffement en un liquide d'un beau vert, lequel, sous l'action de l'anhydride sulfureux, s'oxyde facilement en se colorant en bleu et en devenant enfin incolore. On observe le même phénomène, en chauffant dans un tube scellé Mo^5O^{12} avec de l'acide sulfurique étendu, à la température de 130° à 140°. Après échauffement pendant plusieurs heures, le contenu du tube devient ordinairement bleu pâle ou incolore et quand on ouvre le tube, il se dégage des quantités notables d'anhydride sulfureux.

Sous l'action de l'acide nitrique, Mo^5O^{12} s'oxyde rapidement en acide molybdique et se précipite. L'eau régale et l'eau chlorée l'oxydent également, en dissolvant en même temps l'acide molybdique formé.

Si l'on abandonne pendant quelques jours Mo^5O^{12} avec de l'eau contenant de l'air, il se produit une légère oxydation qui se manifeste par une coloration bleue du liquide.

En introduisant cet oxyde dans de l'hydrate de potasse fondu, on observe un abondant dégagement de gaz qui accompagne la formation du molybdate de potasse.

D'après Wöhler et Huff (1), le même oxyde peut aussi être obtenu par l'électrolyse de l'acide molybdique fondu. Nous ne pouvons pas confirmer cette assertion, nos expériences effectuées dans cette voie ayant complètement échoué. Il est probable que les auteurs sont tombés dans la même erreur que Mauro et Panebianco, en opérant sur un produit d'une pureté douteuse. Toutefois, par l'électrolyse de l'acide molybdique pur, on n'obtient pas de Mo^5O^{12}. La masse devient foncée et quelquefois nous avons observé la formation de petites quantités de cristaux en aiguilles. Mais il a fallu renoncer à analyser ces cristaux, les quantités obtenues ne suffisant pas pour l'analyse. En outre, ils se dissolvaient lentement étant traités par les alcalis.

3) *Action des gaz réducteurs sur l'acide molybdique.*

Ainsi que l'on sait, l'acide molybdique se réduit en molybdène métallique, étant chauffé pendant longtemps dans un courant d'hydrogène ou d'ammoniaque. Dans le dernier cas, il se forme d'abord des corps azotés qui ont été étudiés par Uhrlaub (2) et Tuttle (3). Par un échauffement doux et qui ne dure pas trop longtemps, l'action de l'hydrogène conduirait à la formation du bioxyde de molybdène. Rose a même basé là-dessus une méthode pour la détermination quantitative du molybdène. Mais Rammelsberg a démontré qu'un produit de composition constante ne peut pas être obtenu de cette façon, la réduction de l'acide molybdique allant régulièrement jusqu'au métal.

Nous avons aussi étudié l'action de l'oxyde de carbone sur l'acide molybdique et trouvé qu'elle est la même que celle de l'hydrogène. Il se forme d'abord des corps colorés en violet, dans la première phase, probablement, Mo^5O^{12}, et puis MoO^2. Par une action plus prolongée, l'acide molybdique se réduit en métal.

Dans nos expériences, nous avons chauffé de l'acide molybdique pur dans un courant d'hydrogène, dans un tube de verre réfractaire. Chaque analyse ci-après correspond à une portion du produit. Les trois premières portions ont été obtenues par l'action de l'oxyde de carbone sur 1 gramme d'acide molybdique pendant un quart d'heure environ. Ensuite, 6 grammes d'acide molybdique ont été répandus dans le tube en une couche mince et uniforme et des portions en ont été tirées après l'action de l'oxyde de carbone pendant 1 heure, 1 h. et demie et 3 heures. Après échauffement pendant 10 heures, la masse est devenue grise et la réduction a été achevée.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. 110, p. 275.
(2) *Loco citato.*
(3) *Liebig's Annalen*, t. 101, p. 285.

	Substance employée. — Grammes.	Mo obtenu. — Grammes.	Mo pour 100 —
1	0.2440	0.1695	69.50
2	0.3062	0.2160	70.06
3	0.2576	0.1798	69.80
4	0.1408	0.1027	72.94
5	0.1832	0.1366	74.56
6	0.2335	0.1936	82.91

Nous ferons encore observer que, dans un courant d'oxyde d'azote, l'acide molybdique ne se réduit pas et se sublime inaltéré.

II. — Oxydes de molybdène intermédiaires, solubles dans l'eau.

Les manuels de chimie mentionnent deux combinaisons de cette sorte, savoir : l'oxyde bleu et l'oxyde vert d'olive. Le premier est un corps bien défini et d'une composition constante correspondant à la formule Mo^3O^8, le second au contraire est tellement inconstant que c'est à peine s'il peut être considéré comme une combinaison chimique. Pourtant, en traitant le molybdène métallique par l'acide sulfurique concentré, nous obtenions des solutions vertes dans lesquelles l'oxyde bleu semblait se trouver à l'état de Mo^5O^{12}, comme cela ressort des expériences qu'on va lire.

1) *Oxyde bleu*, Mo^3O^8.

Cet oxyde se forme toujours, lorsque de l'acide molybdique en solution est traité par des agents réducteurs. C'est ainsi que l'oxyde bleu se forme par l'ébullition de l'acide avec du sucre de raisin, par l'action du chlorure de zinc, de l'anhydride sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, etc.

Par une action plus prolongée de ces agents, la réduction va ordinairement plus loin et il en résulte des solutions vertes ou brunes. Par l'oxydation des combinaisons oxygénées inférieures, c'est l'oxyde bleu qui précède immédiatement l'acide molybdique. C'est ainsi que le bioxyde de molybdène se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant un liquide vert, lequel soumis à l'ébullition ou abandonné à l'air devient bleu et finalement incolore. On en peut dès lors tirer la conclusion que l'oxyde bleu est le plus riche en oxygène de toutes les combinaisons d'oxydes de molybdène avec l'acide molybdique. C'est pour cette raison que Berzélius le considérait comme un sel ayant un caractère acide fortement prononcé et lui donnait pour formulule $Mo^5O^{14} = 4\,MoO^3MoO^2$. Cette formule a été discutée plus tard par Rammelsberg (1), qui s'est prononcé pour la formule $Mo^2O^5 = MoO^3MoO^2$. On trouve encore dans quelques manuels les formules Mo^3O^8 et $Mo^{17}O^{48}$, mais sans que les analyses qui y conduisent soient mentionnées.

La raison de cette différence de manière de voir réside principalement dans le peu de prévision qu'offrent les méthodes analytiques employées pour le dosage de molybdène. En outre, la manière dont Berzelius et Rammelsberg préparaient leur oxyde, ne pouvait jamais aboutir à un produit pur et bon pour l'analyse. Ils préparaient une solution de tétrachlorure de molybdène, en dissolvant de l'hydrate de bioxyde de molybdène dans de l'acide chlorhydrique et en neutralisant subséquemment avec de l'ammoniaque, la mêlaient avec une solution de molybdate d'ammoniaque, traitaient le précipité formé avec de l'eau contenant du sélammiac et lavaient finalement avec de l'alcool pour séparer ce dernier. Nous avons eu beau répéter bien des fois cette opération, jamais nous n'avons obtenu un corps suffisamment pur. Celui-ci contenait toujours du sélammiac qui ne pouvait pas être séparé par l'alcool.

(1) *Poggend. Ann.*, t. 127, p. 290.

L'obtention de l'oxyde bleu est d'autant plus difficile que celui-ci s'oxyde facilement à l'air en acide molybdique. Du reste, Rammelsberg avoue lui-même dans son traité que, par cette voie, l'oxyde bleu ne peut pas être obtenu à l'état pur. Les analyses montrent des déviations dépassant 2.5 pour 100; et nos déterminations personnelles ont donné des écarts analogues. Nous avons tenté de modifier la méthode de Rammelsberg, en substituant une solution de sulfocyanate de molybdène à la solution de tétrachlorure de molybdène et en espérant que le sulfocyanate d'ammonium formé se laisserait plus facilement séparer en raison de sa plus grande solubilité dans l'alcool. Mais nous avons échoué.

Il a donc fallu rechercher une méthode pour obtenir l'oxyde bleu à l'état solide et déterminer la composition par le dosage du molybdène.

Nous avons mis à profit la méthode décrite plus haut (p. 1105), pour déterminer le degré d'oxydation dans une solution d'oxydes de molybdène. Mais il est évident que la méthode de Berzélius ne pouvait pas fournir une solution pure d'oxyde bleu, car le produit obtenu était souillé de molybdate d'ammoniaque, et on avait encore à redouter l'effet de l'oxydation.

Nous avons trouvé que, dans une solution d'acide molybdique, le molybdène métallique se dissout à l'échauffement, en fournissant directement de l'oxyde bleu, et c'est cette réaction que nous avons employée pour obtenir un produit exempt de toute impureté de nature à empêcher le dosage exact.

Nous avons employé pour nos expériences l'acide molybdo-sulfurique MoO^3SO^3 découverte par Schultz-Sellok (1), la présence de l'acide sulfurique ne pouvant pas nuire à la marche de l'opération. D'après nos recherches, l'acide molybdo-sulfurique s'obtient le plus facilement de la manière que voici : on fait bouillir de l'acide sulfurique concentré, et tout en l'agitant, on y ajoute de l'acide molybdique par petites portions jusqu'à ce que la dissolution cesse d'avoir lieu. Après refroidissement, l'acide molybdo-sulfurique se dépose en cristaux brillants qui doivent être séparés du liquide et lavés rapidement avec de l'alcool et de l'éther. Ces cristaux sont facilement déliquescent à l'air et très solubles dans l'eau. Chauffée avec du molybdène métallique, la dissolution prend aussitôt une coloration bleue intense.

Expérience. — Un gramme environ d'acide molybdosulfurique a été dissous dans l'eau, la dissolution a été versée dans une capsule de platine contenant 2 grammes de molybdène métallique, évaporée jusqu'à siccité au bain-marie, de nouveau additionnée d'eau et encore une fois évaporée. Le résidu a été épuisé avec de l'eau bouillie et refroidie dans une atmosphère d'acide carbonique, filtré et titré de la manière que l'on sait.

1 centimètre cube de solution de permanganate de potasse correspondait à 0 gr.0009 d'oxygène.

Pour oxyder 20 centimètres cubes de solution, 4.9 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse ont été consommés avant la réduction et 23.8 centimètres cubes, après la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique.

D'où l'on calcule une teneur en molydène de 69.04 pour 100.

Une autre portion de la solution a été bouillie pendant un quart d'heure avec du molybdène métallique, et pour éviter toute oxydation, on a fait passer par l'appareil un courant d'acide carbonique pendant toute la durée de l'opération. Le degré d'oxydation de la combinaison a été trouvé le même que dans le cas précédent : pour oxyder la solution, 6.7 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse ont été consommés avant la réduction et 33.1 centimètres cubes après la réduction, ce qui correspond à une teneur en molybdène de 68.99 pour 100.

Une autre solution, préparée de la même façon, a donné des résultats analogues :

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, t. 4, p. 14.

permanganate consommé, 6.3 et 31.5 centimètres cubes ; teneur en molybdène, 68.97 pour 100.

On a donc trouvé en moyenne 69.00 pour 100 Mo, tandis que la théorie exige pour Mo^3O^8, 69.23 pour 100. Ceci prouve que l'oxyde bleu a pour formule Mo^3O^8.

Afin de constater si la solution ainsi obtenue s'altère facilement à l'air, on l'a étendue d'eau contenant de l'air et fréquemment agitée. Après avoir été abandonnée pendant un quart d'heure, la solution a donné à l'analyse une teneur en molybdène de 68.67 pour 100, ce qui prouve qu'une oxydation a eu effectivement lieu. Ceci explique aussi le fait que les analyses donnent une moins-teneur s'élevant en moyenne à 0.2 pour 100, l'air atmosphérique trouvant toujours jusqu'à un certain point le chemin des solutions en opération.

Les alcalis décomposent l'oxyde bleu avec formation de molybdate correspondant et d'hydrate de bioxyde de molybdène. Il semble entrer en combinaison avec les acides. Si on évapore à siccité la solution d'acide molybdosulfurique obtenue par la méthode décrite plus haut, le résidu est complètement soluble dans l'alcool, ce qui, comme on sait, n'est pas le cas de l'oxyde bleu pur.

Dans cette solution, un mélange de 10 parties d'éther et de 1 partie d'alcool amylique forme un précipité volumineux et floconneux. Lavé avec de l'éther et desséché dans le vide d'un exsiccateur, ce précipité laisse une masse qui contient toujours des substances organiques (acides éthyl et amysulfurique).

Par l'échauffement, cette masse se transforme en acide molybdique, en donnant lieu à un vif dégagement d'anhydride sulfureux.

Le fait que l'acide molybdique donne aussi facilement naissance à l'oxyde bleu, suggère l'idée que celui-ci peut se former aussi dans la nature, quand il se présente des conditions favorables à sa formation. Et en effet, Höfer décrit, sous le nom d'ilsemannite, un produit de décomposition de la sulfenite, produit de décomposition qui, d'après ses propriétés, n'est autre chose que Mo^3O^8. Höfer lui donne à tort pour formule Mo^5O^{14}.

Quant à l'oxyde vert, nous n'avons réussi à obtenir aucun produit d'une composition constante en suivant les méthodes indiquées dans la littérature. Berzélius, le seul qui se soit occupé de ce produit, n'était même pas sûr d'avoir affaire à une combinaison chimique définie. Après avoir décrit l'oxyde bleu, il dit : « L'acide molybdique *semble* pouvoir se combiner avec l'oxyde dans une plus grande proportion », et émet l'avis que c'est la formule Mo^3O^8 qui convient à cette combinaison. Ceci n'est aucunement vrai, attendu que, comme nous venons de le démontrer, c'est l'oxyde bleu qui a pour formule Mo^3O^8.

Berzélius obtenait des corps colorés en vert par deux méthodes différentes. La première consistait à précipiter par l'ammoniaque l'oxyde bleu dans une solution qui contenait, en outre de cet oxyde, un excès d'oxyde de molybdène. On obtenait de cette façon un précipité vert sale, dont l'eau tirait de l'oxyde bleu en laissant de l'hydrate de bioxyde de molybdène.

En répétant l'expérience, nous avons trouvé tout d'abord que la couleur du corps formé changeait avec la quantité d'oxyde bleu qui se trouvait en solution. Si la solution contenait beaucoup d'oxyde bleu, le précipité, aussi bien que la solution elle-même, était coloré en bleu vert; mais si c'était le bioxyde qui dominait, on obtenait des précipités vert sale. Dans l'eau bouillie, le précipité se dissolvait, toutefois non pas en un bleu pur, mais en un bleu verdâtre, en laissant quelquefois des petites quantités d'hydrate de bioxyde de molybdène. Toutes ces observations nous portent à croire que le précipité obtenu par Berzélius, n'était autre chose qu'un mélange de l'oxyde bleu avec l'hydrate brun verdâtre de bioxyde de molybdède. Toujours est-il qu'aucun corps d'une composition constante ne peut être obtenu par la voie indiquée.

Berzélius aurait encore obtenu, en faisant digérer une quantité d'acide molybdique avec du molybdène métallique, une solution bleue d'abord et passant ensuite au vert,

solution qui contenait, comme il le croyait, de l'oxyde auquel il donnait pour formule $Mo\,O^3\,O^8$. Nous avons déjà démontré plus haut que, par un traitement prolongé du molybdène métallique avec de l'acide molybdique, il se forme de l'oxyde bleu, dont la composition ne se modifie pas même par l'ébullition avec du molybdène métallique. Quant au changement de couleur, nous ne l'avons pas observé en abandonnant pendant plusieurs jours en vase clos une solution d'oxyde bleu qui contenait, pour 100 centimètres cubes, à peu près 0 gr. 5 $Mo\,O^3\,O^8$. La coloration verte survient au contraire très rapidement, si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque ; dans ce cas une partie de l'oxyde bleu se décompose en hydrate de bioxyde de molybdène et acide.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le molybdène métallique.

Il y a quelques années, Pfordten (1) signalait le fait que, par l'échauffement du molybdène métallique avec de l'acide sulfurique étendu, il se forme une belle solution verte et non pas une solution brune, comme le prétendaient les expérimentateurs antérieurs. Pforden émet l'avis que cette solution contient du sesquioxyde de molybdène.

Nos recherches personnelles ont donné à ce sujet les résultats que voici :

Un excès d'acide sulfurique étant employé, il survient à la température de 160° environ un faible dégagement d'anhydride sulfureux. Il se forme une solution vert d'herbe, qui étant concentrée, vire au brun et prend une belle coloration vert d'olive. Cette dernière couleur persiste tant que la solution contient du molybdène métallique, pourvu que la température ne soit pas trop élevée. Aussitôt que la totalité du métal est dissoute ou que la température est élevée au point d'ébullition de l'acide sulfurique, la solution passe au bleu et devient ensuite incolore. Le produit final de la réaction est donc l'acide molybdique.

Si l'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sur une petite quantité de molybdène placée dans un tube à essais, il se produit une vive réaction : il se dégage de l'anhydride sulfureux en même temps qu'il se forme de l'oxyde bleu qui pourtant se convertit presque aussitôt en acide molybdique.

Quant à la solution verte mentionnée plus haut, il nous a paru très probable, étant donné ses propriétés, qu'elle contenait du molybdène à l'état de bioxyde. Etendue d'eau, elle prend une coloration brune ; traitée par l'acide chlorhydrique concentré, la solution brune reprend la coloration verte primitive. Les alcalis y précipitent l'hydrate brun rouillé de bioxyde de molybdène.

Les analyses directes ont démontré cependant que la solution verte contenait non pas le bioxyde de molybdène, mais une combinaison beaucoup plus oxygénée. Nous avons procédé ainsi qu'il suit :

2 grammes de molybdène ont été placés dans un petit ballon, additionnés de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et chauffés avec précaution. Il faut faire en sorte que la température ne soit pas supérieure à celle qui est nécessaire pour la marche de la réaction. Si le dégagement d'anhydride sulfureux devient trop vif, il faut éloigner pour un certain temps la flamme. Quand la moitié environ de la quantité de molybdène eut été dissoute, ce qui arrive ordinairement après 2 à 3 heures d'échauffement, l'opération a été interrompue. Il va sans dire que, pendant toute la durée de celle-ci, on faisait passer un courant d'acide carbonique par l'appareil, afin de prévenir l'oxydation. Après refroidissement, la solution a été jetée dans 150 centimètres cubes d'eau bouillie et refroidie dans une atmosphère d'acide carbonique ; le mélange a été refroidi, filtré et le degré d'oxydation a été déterminé de la même manière que dans le cas de l'oxyde bleu.

Quatre portions ont été obtenues, dont l'analyse a donné les résultats suivants :

---

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, t. 17, p. 732.

	Solution de $KMnO^4$ employée		Mo pour 100.
	Pour l'oxydation.	Après la réduction.	
I.	4.35	11.65	71.09
II.	15.2 15.3 15.3	43.6 43.9 43.4	70.80
III.	12.7 12.8 13.0	29.9 29.9 29.8	71.87
IV.	12.3 12.3 12.2	32.0 32.1 32.0	71.22

La moyenne de ces déterminations est de 11.25 pour 100 de molybdène et correspond plus ou moins à la formule Mo^5O^2. Mais, ainsi que l'on voit, le molybdène ne se trouve à cet état d'oxydation qu'approximativement. Quelquefois on trouve dans la solution jusqu'à 0.5 pour 100 d'oxygène en plus ou en moins. On peut expliquer ce fait comme il suit :

Il se formerait d'abord du bioxyde de molybdène qui s'oxyde, à une température plus élevée, en acide molybdique. Celui-ci se combinerait avec l'excès de bioxyde en Mo^5O^{12}, lequel, par l'élévation de la température, se transforme d'abord en Mo^3O^8 et enfin en acide molybdique.

Le molybdate de bioxyde de molybdène obtenu par voie sèche se dissout aussi, comme il a été constaté plus haut, dans l'acide sulfurique concentré en vert. La solution manifeste les mêmes propriétés que celle obtenue à l'aide du molybdène métallique ; mais malheureusement le degré d'oxydation de la combinaison contenue dans le liquide ne se laisse pas facilement déterminer, étant donné qu'il est impossible de mettre en solution une plus grande portion de Mo^5O^{12}, sans qu'il survienne une oxydation accompagnée d'un dégagement d'anhydride sulfureux. Sous ce rapport, le comportement du molybdène diffère considérablement de celui de l'uranium.

Ainsi que l'on sait, les oxydes inférieurs de ce dernier se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré sans se modifier, et c'est cette propriété que l'on met à profit pour déterminer le degré d'oxydation de ces corps par titration avec une solution de permanganate de potasse. Il se trouve par conséquent que le bioxyde de molybdène manifeste une tendance plus marquée à se transformer en trioxyde que le bioxyde d'uranium.

Pour le reste, les expériences décrites plus haut font ressortir l'analogie qui existe entre le molybdène et l'uranium. Dans son dernier travail, Zimmermann a démontré qu'un oxyde de la formule U^2O^5 n'existe pas. Nos recherches ont également démontré que les corps jusqu'ici considérés comme Mo^2O^5, avaient une composition qui ne correspondait en rien à cette formule. Au péchurane, pour lequel Blomstrand a trouvé la formule U^5O^{12}, correspond la combinaison molybdique Mo^5O^{12}, tandis que l'oxyde oxydule d'uranium U^3O^8 qui s'obtient très facilement, a son analogue dans l'oxyde bleu de molybdène.

Les combinaisons tungsténiques sont trop peu connues pour qu'on puisse établir une comparaison entre ce métal et les autres métaux du groupe chromique.

III. — Combinaisons du bioxyde de molybdène avec les bases.

Nous avons mentionné plus haut qu'en réduisant le trimolybdate de soude par le zinc, on obtient, à côté du bioxyde de molybdène, un produit qui présente une combinaison de celui-ci avec l'oxyde de zinc.

Pour obtenir cette combinaison à l'état pur on procède comme il suit :

10 grammes environ de trimolybdate de soude sont mis en fusion dans un creuset de

porcelaine, 3 grammes de zinc pur y sont introduits, la fonte est couverte d'une couche d'oxyde de zinc et chauffée encore pendant une heure environ, le creuset couvert. Après refroidissement, le creuset est cassé et le gâteau obtenu est débarrassé du zinc et du molybdate de soude inaltérés par ébullition alternative avec de l'acide chlorhydrique concentré et de la potasse caustique. Il en résulte un mélange de petits cristaux de bioxyde de molydène est d'une substance en poudre fine, dans laquelle on ne découvre même sous microscope aucune trace de cristallisation. On obtient une partie de cette substance à l'état parfaitement pur par un seul lavage.

On agite dans l'eau et, après avoir abandonné pendant quelque temps, on soutire le liquide trouble. Ce liquide contient en suspension le corps cherché. On le laisse rasseoir pendant 24 heures et on fait sécher à 100°.

Ce corps présente une poudre gris foncé virant au vert. L'analyse qualitative y a montré la présence du zinc et du molybdène et pas une trace de sodium. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout en vert, ce qui prouve que ce n'est pas à l'état d'acide molybdique qu'il contient le molybdène. La présence du molybdate de zinc se serait traduite par une coloration blanche. L'eau régale le dissout facilement et l'acide azotique l'oxyde en séparant de l'acide molybdique. Les alcalis bouillants et l'acide chlorhydrique ne le modifient pas. Par l'échauffement à l'air, il se produit d'abord une oxydation ; ensuite il se sépare de l'acide molybdique et il reste une masse fondue composée de molybdate de zinc.

Pour l'analyse quantitative, la substance a été dissoute dans de l'eau régale chaude, et le molybdène a été titré avec le permanganate de soude. Afin de séparer le zinc du molybdène, on a saturé la solution par l'ammoniaque et on y a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le zinc s'est précipité à l'état de sulfure de zinc, tandis que le molybdène est resté en solution à l'état de sulfomolybdate d'ammoniaque. On a abandonné pendant 24 heures, filtré et lavé avec de l'eau additionnée de sulfure d'ammonium. Le précipité a été dissous dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde de zinc a été précipité par l'oxyde de mercure et pesé.

L'analyse a donné le résultat suivant :

	I.	II.	III.		Moyenne.
MoO^2.....	70.72	69.85	69.64	70.06	70.06
ZnO......	»	»	29.88	29.97	29.92
					99.98

Si l'on divise cette valeur moyenne par les poids moléculaires respectifs du bioxyde de molybdène et du bioxyde de zinc, on obtient 0.548, 0.370, ce qui correspond à peu près au rapport de 3 à 2. Le corps contient par conséquent, pour 3 molécules de bioxyde de molybdène, 2 molécules d'oxyde de zinc et a pour formule : $Zn^2Mo^3O^8$.

	Trouvé.	Théorie : $Zn^2Mo^3O^8$.
MoO^2..........................	70.06	70.33
ZnO..........................	29.92	29.67

Ce sel peut être considéré comme un dérivé de l'hydrate hypothétique $H^4Mo^3O^8$, ce qui présente un certain intérêt à ce point de vue que le feldspath, le silicate le plus répandu, doit aussi être envisagé comme un dérivé de l'hydrate d'acide silicique. $H^4S^3O^3$. Puis, si on prend en considération que le bioxyde de molybdène offre, dans sa forme cristalline, la plus grande ressemblance avec le rutile, le zircon et la cassitérite, on trouve une analogie très frappante entre ce corps et les oxydes des éléments du groupe carbonique.

Le bioxyde de molybdène se combine aussi avec l'oxyde de magnésium, en formant un corps qui a la même composition et les mêmes propriétés que le sel de zinc qui vient d'être décrit.

Si l'on introduit des petits morceaux de magnésium métallique dans du trimolybdate

de soude fondu, la masse se couvre d'abord superficiellement de bioxyde de molybdène, sans que l'action aille plus loin. Mais si l'on chauffe le creuset au rouge, il se produit une violente réaction. Le contenu est projeté du creuset, en laissant échapper des étincelles, et se transforme en une masse grise et poreuse, dans laquelle on trouve de petits cristaux de bioxyde de molybdène. Ce produit est broyé, mêlé avec son poids de trimolybdate de soude et un peu de magnésie et chauffé encore pendant une heure dans un creuset couvert. La fonte est épuisée par la soude caustique et l'acide chlorhydrique, et il en résulte une poudre grise cristalline qui ne diffère du bioxyde de molybdène que par sa coloration : tandis que ce dernier a une coloration bleu violet, la combinaison magnésique a une coloration grise très pure.

Malheureusement, cette combinaison n'a pu être obtenue à l'état complètement pur, la température élevée qui est nécessaire pour que le bioxyde de molybdène se combine complétement avec l'oxyde de magnésium, la combinaison formée enlève toujours une certaine quantité d'argile au creuset.

L'analyse de deux portions obtenues séparément a donné les résultats que voici :

	Trouvé			Théorie
	I.	II.		$Mg^2Mo^3O^8$.
MoO^2..........	82.78	81.36	81.60	81.76
MgO..........	15.83	16.30	16.69	17.24
M^2O^3..........	1.33	0.71	0.72	»

Comme on le voit, les substances analysées contenaient un peu trop de bioxyde par rapport à leur teneur en magnésie, et l'argile semble avoir été combinée avec la dernière. On en peut pourtant tirer avec certitude la conclusion que la combinaison magnésique contient les deux oxydes dans le rapport 3.2 et que, d'après sa composition, elle est analogue à la combinaison de bioxyde de molybdène et d'oxyde de zinc.

J. E.

SUR LES ANILIDES DES GLUCOSES

Par M. Wassily-Sorokine.

(*Journal de la Société physico-chimique russe*, t. 19, n° 6.)

Comme je l'ai fait connaître dans une communication antérieure (1), j'ai réussi à préparer les anilides cristallisées de la galactose, de la lévulose et de la dextrose. Bien qu'à l'heure qu'il est l'étude de ces corps ne soit pas encore terminée, je crois intéressant de publier les données déjà acquises sur quelques-unes de leurs propriétés et de leurs réactions.

Préparation des anilides des glucoses.

Au début, je préparais les anilides en chauffant les glucoses avec de l'aniline jusqu'à commencement d'ébullition du liquide. Mais les expériences ultérieures m'ont convaincu qu'il est mieux de ne chauffer le liquide que jusqu'à ce que le glucose se soit dissous dans l'aniline (environ 130° à 135° au bain d'huile), attendu que, dans ce cas, on obtient moins de produits bruns de décomposition de l'aniline. Ce n'est qu'en opérant de cette façon que j'ai pu obtenir la dextrosanilide à l'état pur.

Plus tard, j'ai trouvé que la combinaison des glucoses avec l'aniline s'effectue dans

---

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. 18, p. 129, et *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 19, p. 513.

l'action de leurs solutions alcooliques, en donnant naissance à un produit plus considérable et plus pur.

On procède comme il suit :

10 grammes de dextrose (1) sont mélangés avec 26 grammes d'aniline et 150 centimètres cubes d'alcool à 98 pour cent, et le mélange est bouilli jusqu'à complète dissolution du sucre. Une moitié environ de la solution obtenue est séparée par distillation au bain d'huile ou par évaporation directe, et le résidu laisse déposer par le refroidissement des cristaux de l'anilide. Pour précipiter complètement le liquide, on ajoute 2 à 3 volumes d'éther, on filtre, on lave le précipité avec de l'éther et on le fait recristalliser dans l'alcool. Par ce traitement, on obtient un rendement qui constitue 80 pour 100 environ du rendement théorique, tandis que par l'échauffement direct avec l'aniline le rendement atteint rarement 50 pour 100. Dans l'opération qui vient d'être décrite, l'alcool éthylique peut être remplacé par l'alcool méthylique anhydre, sans que ce remplacement exerce une influence quelconque sur les résultats. La galactose étant très difficilement soluble dans l'alcool absolu, il est préférable d'employer, pour la préparation de l'anilide, de l'alcool à 90 pour 100. La marche de l'opération et le rendement sont les mêmes que dans le cas de la dextrose. L'anilide de la lévulose est la plus difficile à obtenir. N'ayant pas à ma disposition de lévulose cristallisée, je me suis servi du sirop qui résulte du traitement de l'inuline par l'acide sulfurique (2). Dans l'action directe de l'aniline sur la lévulose ainsi préparée, ou dans l'action de leurs solutions alcooliques, il se forme un liquide dans lequel l'éther précipite une substance sirupeuse et très peu d'anilide à l'état cristallin. L'anilide peut être isolée grâce à sa solubilité difficile dans l'alcool froid.

Propriétés des anilides des glucoses.

Dans ma communication préliminaire, j'ai décrit les propriétés des anilides de la galactose et de la lévulose. J'ajouterai que la première cristallise en prismes allongés appartenant au système triclinique; la seconde est en tablettes rectangulaires plus ou moins allongées.

Quant à l'anidine de la dextrose, sa solution alcoolique se prend en refroidissant en une masse gélatineuse ressemblant beaucoup au précipité d'acide silicique. Par l'évaporation des faibles solutions, l'anilide se dépose en pellicules au fond du vase. Suivant M. Zaïtzeff, qui a bien voulu se charger de l'étude cristallographique des anilides obtenues par moi, ces pellicules sont constituées par une aggrégation de fines aiguillettes disposées radialement. En précipitant une faible solution alcoolique par l'éther, j'ai obtenu une fois l'anilide de la dextrose en cristaux séparés formés d'aiguilles.

En se déposant à l'état gélatineux, l'anilide de la dextrose retient une quantité considérable de la solution mère. En précipitant les solutions contenant de l'aniline, il importe beaucoup de bien laver et d'exprimer le précipité, car l'anilide mélangée d'aniline brunit avec le temps et se transforme en une masse goudronneuse dont il est presque impossible de la tirer à l'état pur. Chauffée, l'anilide de la dextrose brunit à la température de 140° environ, fond à 147° et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse foncée.

L'analyse a démontré que l'anilide de la dextrose a la même composition que les anilides des autres glucoses, et se forme, par conséquent, suivant l'équation :

$$C^6H^{12}O^6 + C^6H^7N = C^{12}H^{17}O^5N + H^2O.$$

Dans ses réactions, l'anilide de la dextrose est identique aux anilides des autres glucoses.

---

(1) Je préparais la dextrose avec du sucre de canne d'après la méthode de Soxhlet (*Journ. für prakt. Chem.*, t. 21, p. 244). Dans mes dernières expériences, je me servais de la dextrose pure fournie par la maison Kahlbaum.

(2) Méthode indiquée par Kiliani, *Berichte*, t. 18, p. 3066.

Rotation spécifique des anilides des glucoses.

Toutes les anilides des glucoses obtenues par moi sont lévogyres. Pour déterminer leur rotation spécifique, je me suis servi de leurs solutions dans l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. Les solutions aqueuses préparées avec les produits les plus purs présentent l'inconvénient de se troubler et de devenir jaunes. Grâce à la petite solubilité des anilides dans l'alcool, les solutions employées avaient une très faible concentration.

Dans le tableau suivant sont réunies les données sur les pouvoirs rotatoires des anilides des glucoses. La densité des dissolvants employés a été la suivante : alcool éthylique, 0.8294; alcool méthylique, 0.7907.

Solutions dans l'alcool éthylique.

		p	d_4^{20}	Déviation sur une couche de 100 millim.	Déviation sur une couche de 300 millim.	$[\alpha]_D$
Galactosanilide		2.2893	0.8366	— 0.6°	»	— 31.33°
Dextrosanilide		4.6965	0.8453	»	— 5.25°	— 44.08°
Lévulosanilide (1)	I.	2.0159	0.8344	— 3.12°	»	— 185.5°
	II.	1.0438	0.8333	— 1.69°	»	— 194.3°
	III.	0.7119	0.8315	»	— 3.82°	— 215.7°

Solutions dans l'alcool méthylique.

	p	d_4^{20}	100 millim.	300 millim.	$[\alpha]_D$
Galactosanilide	1.6991	0.7997	»	— 1.35°	— 33.12°
Dextrosanilide	5.0289	0.8065	— 1.96°	»	— 48.32°
Lévulosanilide	1.4362	0.7970	»	— 6.22°	— 181.1°

On voit par ce tableau : 1° que l'introduction du résidu d'aniline dans la molécule des glucoses dévie à gauche le plan de polarisation qui est droit dans les cas de la galactose et de la dextrose, et accentue la déviation à gauche du plan de polarisation dans le cas de la lévulose; 2° que la rotation de la lévulosanilide en solutions dans l'alcool éthylique est en corrélation avec la concentration, augmentant avec la diminution de celle-ci.

Dans les anilides de la galactose et de la dextrose, nous avons le premier exemple de dérivés de ces dernières possédant une rotation inverse de celle des glucoses eux-mêmes. Il est possible que l'isoglucosamine obtenue par Fischer (2) présente un cas analogue. Bien que Fischer, en se basant sur la rotation gauche de l'isoglucosamine, la classe parmi les dérivés de la lévulose, les propriétés des anilides qui viennent d'être indiquées prouvent qu'en l'espèce cet argument n'est pas concluant.

L'étude des décompositions des anilines des glucoses offrait un certain intérêt, en tant qu'elle pouvait mettre en lumière les caractères chimiques des glucoses eux-mêmes. Cette étude n'est pas encore terminée, et, pour le moment, je me borne à faire connaître les résultats obtenus dans l'action sur les corps en question des oxydants, tels que le brome et l'acide azotique.

Action du brome sur les anilides des glucoses.

Les anilides de tous les trois glucoses se comportent de la même façon avec le brome, en se dédoublant sous son action en glucose et tribromaniline. Je réalisais cette réaction en ajoutant du brome à une solution aqueuse (d'une concentration de 2 à 3 pour 100) des anilines, refroidie à l'aide de la glace. La formation d'un précipité grisâtre et volumineux suivait de près l'addition du brome. Le brome était ajouté jusqu'à ce que le

(1) La solution n° III a été préparée en diluant la solution n° II avec de l'alcool.
(2) *Berichte*, t. 19, p. 1920.

précipité se colorât en rouge, la solution était filtrée et traitée par l'oxyde d'argent, et, après la séparation du bromure d'argent, par l'hydrogène sulfuré qui donnait un précipité de sulfure d'argent très peu considérable. Par l'évaporation des solutions provenant du traitement des anilides de la dextrose et de la galactose, j'obtenais une masse cristalline jaune; la solution provenant du traitement de l'anilide de la lévulose fournissait un sirop jaune. L'examen de ces produits a démontré qu'ils étaient formés par le glucose et une petite quantité de substances sirupeuses ayant une réaction acide et provenant probablement de l'action du brome ou de l'oxyde d'argent sur les glucoses. La galactose était la plus facile à purifier. Il suffisait de traiter la masse cristalline par l'alcool absolu qui tirait les substances sirupeuses et de la faire recristalliser dans l'alcool à 80 pour 100.

Quant à la substance insoluble dans l'eau résultant de l'action du brome sur les anilides des glucoses, l'étude en a démontré que tous les trois anilides donnent naissance à une substance identique. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, mais pour l'obtenir à l'état pur, il est mieux de la dissoudre dans la benzine dont elle se dépose à l'état de cristaux lamellés, incolores. Les cristaux sont fusibles à 119°-120°. A une température élevée, la substance distille sans se décomposer. L'analyse a démontré la présence de l'azote et du brome. Le dosage de celui-ci a donné les résultats suivants :

0 gr. 1615 de substance ont donné 0 gr. 261 AgBr et 0 gr. 0085 Ag.

	Trouvé.	Théorie : $C^6H^2Br^3NH^2$.
Br.	72.66	72.72

On voit que les résultats de l'analyse, ainsi que les propriétés de cette combinaison, indiquent qu'elle est composée de tribromaniline symétrique.

Action de l'acide azotique sur les anilides des glucoses.

Sous l'action de l'acide azotique, les anilides se dédoublent en glucoses et aniline qui subissent l'oxydation. Pour ces expériences, j'employais 12 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1.2 pour chaque gramme d'anilide, une quantité plus petite d'acide ne suffisant pas pour oxyder la totalité de glucose. Les anilides se dissolvent dans l'acide azotique avec formation d'un liquide jaune qui noircit rapidement par l'échauffement au bain-marie et laisse déposer une masse goudronneuse noire (1). Le tiers environ du liquide étant évaporé, il se produit une oxydation énergique accompagnée d'un dégagement de vapeurs rouges. A la fin de la réaction, le liquide est presque entièrement évaporé. Le traitement ultérieur du résidu n'était pas le même pour les trois différentes anilides.

Le produit d'oxydation de la dextrosanilide, évaporé à siccité, présentait une masse molle, couleur de brique rouge. Elle était d'abord traitée par l'éther, puis soumise à l'ébullition avec de l'eau et fournissait une solution jaune et une substance goudronneuse noire. Dans le traitement ultérieur de la solution aqueuse, je suivais la méthode employée par Timan et Haarmann (2) pour l'examen de l'acide isosaccharique; la solution aqueuse acide était saturée par le carbonate de chaux, ce qui déterminait la formation d'une quantité considérable d'oxalate de chaux. Le liquide contenant des sels calciques en solution était décoloré à l'aide du charbon et fournissait par l'évaporation un dépôt cristallin. S'il arrivait que les cristaux ne se déposaient pas à la suite de ce traitement, la solution concentrée était précipitée par l'alcool et le précipité

(1) On observe le même phénomène en traitant l'aniline pure par l'acide azotique. La solution éthérée rouge, évaporée, laissait une substance goudronneuse noire contenant de l'azote.

(2) *Berichte*, t. 19, p. 1257.

obtenu était traité ultérieurement. Le précipité cristallin de sel calcique est très difficilement soluble dans l'eau et peut être facilement purifié par le lavage.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

0 gr. 103 de sel desséché sur de l'acide sulfurique ont donné 0 gr. 054 $CaSO^4$.

	Trouvé.	Théorie : $C^6H^8O^8Ca + H^2O$.
Ca	15.41	15.03

Il en résulte que cette substance présente un sel de l'acide saccharique. L'examen de l'acide a conduit à la même conclusion. Pour obtenir l'acide à l'état libre, le sel calcique était décomposé par une quantité appropriée d'acide oxalique. La solution évaporée, l'acide restait sous forme d'une masse jaunâtre et non cristalline. Quant à la quantité d'acide saccharique formé, 10 grammes de dextrosanilide fournissaient 1 gramme environ de sel calcique pur.

L'oxydation de la lévulosanilide s'effectue apparemment de la même manière que celle de la dextrosanilide. Par la neutralisation de sa solution aqueuse par le carbonate, il se forme un précipité abondant d'oxalate de chaux. Je n'ai pas pu étudier les sels calciques solubles résultant de la réaction à cause de l'exiguïté de la quantité de substance que j'avais obtenue.

Par l'oxydation de la galactosanilide, il se forme une substance goudronneuse noire, en même temps qu'il se sépare un dépôt cristallin brun d'acide mucique. Pour isoler l'acide, le produit de la réaction, débarrassé de l'acide azotique, était traité par l'éther et puis par l'eau froide. La poudre brune ainsi obtenue était traitée par l'ammoniaque pour séparer la substance goudronneuse.

La solution rouge foncé du sel ammoniacal laisse déposer par l'évaporation des cristaux qui étaient exprimés et dissous dans l'eau. Par l'addition d'acide chlorhydrique, cette solution fournit un précipité cristallin et blanc d'acide mucique. L'acide était desséché sur de l'acide sulfurique et pesé à 100°. De cette façon, 8 grammes de galactosanilide ont fourni 3 gr. 09 d'acide mucique, ce qui, par rapport aux 5 gr. 64 de galactose contenus dans les 8 grammes de galactosanilide, constitue 54.8 pour 100. D'après Kent et Tollens (1), la galactose pure donne par l'oxydation 78 pour 100 d'acide mucique. Mais dans mon cas, l'isolement de l'acide formé était accompagné de grandes pertes.

Pour acquérir la certitude que j'avais affaire à l'acide mucique, j'ai analysé son sel de baryum, obtenu à l'aide du traitement du sel ammoniacal par le chlorure de barium.

I. — 0 gr. 2145 de substance ont donné 0 gr. 1375 $BaSO^4$.
II. — 0 gr. 2165 de substance ont donné 0 gr. 1385 $BaSO^4$.

	Trouvé.		Théorie : $C^6H^8O^8Ba +$	
	I.	II.	H^2O	1 1/2 H^2O
Ba	37.68	37.61	37.74	36.82

Bien que, suivant les recherches de Hagen (2), le mucate de baryum cristallise avec 1 1/2 H^2O, les résultats de mes analyses font prévoir la cristallisation avec 1 molécule d'eau.

Ainsi, dans les réactions qui viennent d'être décrites, les anilides des glucoses se dédoublent en glucoses et aniline qui subissent ultérieurement les modifications que l'on sait.

J. E.

(1) *Liebig's Annalen*, t. 227, p. 227.
(2) *Liebig's Annalen*, t. 64, p. 348.

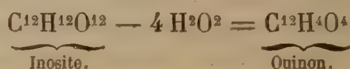
ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 18 juillet. — M. Darboux présente à l'Académie la première partie d'un ouvrage intitulé : « Leçons sur la théorie générale des surfaces et sur les applications géométriques du calcul infinitésimal. »

Cet ouvrage constitue le développement des leçons que M. Darboux a faites à la Sorbonne de 1882 à 1885.

— Sur le passage entre la série aromatique et la série grasse. Note de MM. Berthelot et Recoura.

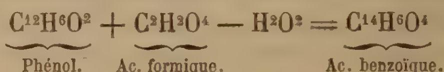
« C'est un des problèmes qui préoccupent le plus les chimistes de notre temps que celui du passage entre les deux grandes séries qui partagent la chimie organique. Par voie synthétique, ce passage s'accomplit de la façon la plus nette dans la transformation polymérique de l'acétylène en benzine et dans les réactions pyrogénées congénères. Mais le passage au sein des êtres vivants est plus obscur. Cependant, il a reçu quelque lumière des expériences de M. Prunier sur la quercite et de M. Maquenne sur l'inosite, matières sucrées qui se changent en dérivés quinoniques par des phénomènes de déshydratation :



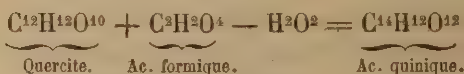
$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Inosite.}} - 4\,H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinon.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + O^2 - 4\,H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinon.}}$$

« L'acide quinique, rattaché, d'une part, au quinon par des réactions analogues, peut, d'autre part, être regardé comme un dérivé formique de la quercite, alcool polyatomique, au même titre que l'acide benzoïque est un dérivé formique du phénol :



$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}}$$



$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. quinique.}}$$

« De là résulte une réaction, facile à annoncer, pour tenter la synthèse de l'acide quinique au moyen de l'éther cyanhydrique de la quercite.

« Nous avons pensé qu'il pouvait être utile de contrôler ces relations par la mesure des chaleurs de formation de ces divers principes. Ces chaleurs de formation se déduisent elles-mêmes des chaleurs de combustion. ».

Suivent les expériences des auteurs, qu'ils terminent ainsi :

« Dans tous ces cas, le passage d'un corps de la série grasse à un corps de la série aromatique par déshydratation est accompagné par un dégagement de chaleur considérable, c'est-à-dire par une déperdition d'énergie correspondant avec l'excès de stabilité acquis par le noyau hydrocarboné fondamental. »

— De l'emploi de l'acide perruthénique dans les recherches histologiques et de l'application de ce réactif à l'étude des vacuoles des cellules caliciformes. Note de M. L. Ranvier.

— Locomotion comparée; mouvement du membre pelvien chez l'homme, l'éléphant et le cheval. Note de MM. Marey et Pagès.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. A. Terquem, correspondant pour la section de physique, décédé à Lille le 16 juillet 1887.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un secrétaire perpétuel, en remplacement de feu M. Vulpian.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. Pasteur obtient. 39 suffrages.

Il y a deux bulletins blancs.

M. Pasteur, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de feu M. de Siebold.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 31,

M. Cotteau obtient . . . . 29 suffrages.
M. Marion — . . . . 2 —

M. Cotteau, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— Sur les mœurs du phylloxera et sur l'état actuel des vignobles. Lettre de M. P. Boiteau à M. le Secrétaire perpétuel.

— MM. J.-H. Fabre et Lépine, élus correspondants de l'Académie, adressent leurs remerciements.

— Détermination des éléments de courbure de la surface décrite par un point quelconque d'un solide invariable, dont quatre points donnés décrivent des surfaces dont les éléments de courbure sont donnés. Note de M. J. Reveille.

— Comparaison des énergies rayonnées par le platine et l'argent fondants. Note de M. J. Violle, présentée par M. Mascart.

— Solidification des liquides par la pression. Note de M. E.-H. Amagat.

« Théoriquement, la formule de J. Thomson permet de prévoir qu'à une température donnée la solidification d'un corps peut devenir possible sous une pression suffisante, à la condition que sa densité soit plus grande à l'état solide qu'à l'état liquide. Les prévisions de la formule ont été vérifiées, pour la glace, par W. Thomson et par Mousson, et, pour divers corps solides, par Bunsen, par Hopkins, et, récemment, par M. Batelli; mais on ne connaît pas d'exemple de liquides proprement dits qui aient été amenés à l'état solide par la pression seule, même parmi les liquides très facilement solidifiables par le froid, comme la benzine, par exemple.

« Dans les recherches que je poursuis actuellement sur la dilatation et la compressibilité des liquides, j'ai examiné, entre 0° et 50°, et à des pressions croissantes jusqu'au delà de 3,000 atmosphères, un assez grand nombre de corps appartenant soit à la chimie minérale, soit à la chimie organique; aucun d'eux n'avait présenté de signes de solidification, lorsque l'idée m'est venue d'étudier le bichlorure de carbone (C^2Cl^4). Or, par une disposition particulière, j'ai pu voir non seulement la solidification se produire, mais encore obtenir des cristaux parfaitement nets et les photographier.

« La détermination de la pression sous laquelle se produit la solidification aux diverses températures présente quelques difficultés; le liquide s'échauffant par la compression, il faut comprimer lentement, et le moment de la cristallisation est plus difficile à saisir; le phénomène inverse ayant lieu par diminution de pression, on obtient une pression de fusion et une pression de solidification, dont on resserre l'intervalle autant que possible et dont on prend la moyenne.

« J'ai trouvé ainsi que le chlorure de carbone se solidifie :

			atm.
A	— 19°,5	sous une pression de	210
A	0	—	620
A	10	—	900
A	19,5	—	1160

« J'ai fait un seul essai avec le protochlorure de carbone C^4Cl^4; à 0°, il ne s'est point solidifié sous une pression de 900 atmosphères. »

— Sur la conductibilité calorifique du bismuth dans un champ magnétique. Note de M. A. Righi, présentée par M. Cornu.

— Sur un nouveau mode de formation des éthers cyanomalonique et benzoylcyanacétique. Note de M. Alb. Haller, présentée par M. Berthelot.

« Dans une série de communications présentées à l'Académie, j'ai démontré que les éthers malonique et benzoylacétique sodés, traités par du chlorure de cyanogène, fournissent des composés cyanés qui se comportent comme de véritables acides.

« Ces dérivés peuvent encore s'obtenir en partant de l'éther cyanacétique sodé qu'on traite par de l'éther chlorocarbonique ou du chlorure de benzoyle. »

Suit l'étude des deux éthers cyanomalonique et benzoylcyanacétique. L'auteur annonce qu'il continue l'étude des composés résultant de l'action des chlorures acides sur l'éther cyanacétiqne sodé.

— Sur la préparation de l'acide valérianique pur. Note de M. E. Duclaux.

« Mes études sur les acides gras qui préexistent dans le beurre, ou qui s'y forment avec le temps, ne m'ont pas permis de me contenter des conditions de pureté qui ont suffi jusqu'ici pour ces produits. J'ai dû reprendre par la base cette question de purification; après l'avoir résolue (1) pour les quatre premiers acides de la série, j'arrive aujourd'hui à l'acide valérianique.

« Cet acide s'obtient d'ordinaire par l'oxydation de l'alcool amylique. Mais les produits de cette oxydation sont variables, parce qu'ils dépendent d'un mécanisme complexe qui est à peu près toujours le même, quel que soit l'oxydant, mais dont l'étude est surtout facile quand on emploie l'hypermanganate de potasse comme source d'oxygène.

« En présence de ce corps, et à froid, la molécule d'alcool amylique est instable et s'oxyde pour donner de l'acide valérianique. Mais cet acide, plus stable que le corps dont il provient, n'a pas encore une stabilité très grande et peut passer à son tour, par une oxydation nouvelle, à l'état d'acide acétique. Ce dernier acide lui-même, le plus stable de la série grasse, peut à la longue être oxydé et transformé en eau et en acide carbonique.

« Si donc on ne met pas tout d'abord un excès d'alcool amylique, et si l'acide valérianique, formé dans une première phase de la réaction, rencontre autour de lui de l'hypermanganate encore intact, il va descendre l'échelle d'oxydation dont je viens d'indiquer les points d'arrêt, et l'opération sera également compromise comme rendement et comme pureté des produits.

« Si, par exemple, en présence de 100 grammes d'hypermanganate en solution concentrée, on emploie moins de 10 grammes d'alcool amylique, on ne recueillera que des traces très faibles d'acide acétique et pas d'acide valérianique. Avec 20 grammes d'alcool, on aura environ 1 d'acide acétique contre 3 d'acide valérianique. Avec 40 grammes d'alcool, on obtient 10 équivalents d'acide valérianique contre 1 équivalent d'acide acétique. Au delà de cette proportion d'alcool, il en reste un excès à la fin de l'opération, qui donne de l'acide valérianique mélangé à 1/40^e, ou même moins, d'acide acétique.

« L'oxydation devient alors plus rapide, et le devient même trop, car le liquide s'échauffe. Il faut s'opposer à cet échauffement : l'effet de la chaleur est, en effet, de supprimer plus ou moins complètement les points d'arrêt de l'échelle d'oxydation, dont le seul un peu persistant est le terme acide acétique. Elle agit donc comme un excès d'hypermanganate pour compromettre à la fois le rendement et la pureté du produit.

« Pour le succès de l'opération, il faut donc se maintenir dans une zone moyenne :

---

(1) Voir *Comptes rendus*, t. 101, p. 1504, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. 8, 1886.

ajouter un excès d'alcool amylique et tenir le liquide froid. Malgré tout, on ne peut éviter la formation d'un peu d'acide acétique.

« Cette impureté inévitable serait fort gênante si, heureusement, les deux acides valérianique et acétique n'étaient fort aisés à séparer l'un de l'autre en solution étendue, à cause des différences dans leurs lois de distillation sous cet état.

« L'acide valérianique passe en presque totalité dans le premier quart du liquide distillé, tandis que l'acide acétique se concentre, au contraire, dans la cornue. On arrive donc assez vite, au bout d'une distillation ou de deux au plus, à obtenir de l'acide valérianique sinon absolument pur, du moins capable de supporter l'épreuve délicate à laquelle j'ai soumis les autres acides volatils dans le mémoire précité. Cet acide se distribue de la façon suivante dans les prises successives de 10 centimètres cubes provenant de la distillation de 110 centimètres cubes d'une solution étendue de ce corps :

1	30,5
2	53,0
3	69,0
4	80,5
5	89,0
6	94,0
7	97,0
8	99,0
9	99,5
10	100,0

« Dans les 10 centimètres cubes restés dans la cornue, il ne reste presque plus d'acide.

« Ces nombres, qui correspondent à l'acide pur, sont, on peut le voir, très voisins de ceux que j'ai déjà publiés et qui correspondaient à de l'acide valérianique donné pourtant comme pur, mais renfermant encore des traces, très sensibles à mon procédé, d'acides étrangers, parmi lesquels on trouve presque toujours l'acide acétique.

« Cet acide se retrouve, en effet, dans l'oxydation de l'alcool amylique par les divers oxydants, et aussi dans le produit de l'action de l'hypermanganate de potasse sur la racine de valériane; même, dans ce cas, il est mélangé d'un peu d'acide formique.

« Les nombres ci-dessus paraissent indépendants du pouvoir rotatoire de l'alcool amylique mis en œuvre. Du moins, j'ai retrouvé les mêmes avec deux alcools de pouvoirs rotatoires très différents. Il reste à voir s'ils sont encore les mêmes avec l'acide valérianique normal, car tous les procédés ci-dessus ne donnent que de l'acide valérianique ordinaire. C'est un point sur lequel je compte revenir. »

— Sur les grains ou boutons des terminaisons dites *en grappe* des nerfs moteurs. Note de M. Charles Rouget, présentée par M. Marey.

— Sur la conjugaison des ciliés. Troisième note de M. E. Maupas, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur l'anatomie et l'histologie des glandes salivaires chez les céphalopodes. Note de M. L. Joubin, présentée par M. H. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le *chlorœma Dujardin* et le *siphonostoma diplochaitos*. Note de M. Joyeux-Laffuie, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le tremblement de terre du 9 juin 1887, dans l'Asie centrale. Note de M. Venukoff, présentée par M. Fouqué.

« Le tremblement de terre qui a eu lieu, le 9 juin, à Vernoï, fut, pendant deux jours, précédé de légères secousses, auxquelles les habitants du pays n'avaient attribué aucune importance, parce qu'ils étaient déjà habitués à de pareils phénomènes. A 4 heures 35 du matin, 9 juin, le premier choc, assez violent, réveilla tout le monde (17,000 âmes); on entendit un vague bruit souterrain, que l'on compara à des hurlements lointains.

Comme l'effet du choc fut à peu près nul, plusieurs personnes, surtout les enfants, s'endormirent de nouveau, et ce n'est qu'un quart d'heure après que le coup principal eut lieu. Il dura de deux à trois minutes.

« De 2,500 bâtiments qui formaient la ville, 1,700 s'écroulèrent et tombèrent en ruines complètes, impossibles à restaurer : ce furent les bâtiments en brique et en pierre; 800 maisons et remises en bois restèrent debout et ne demandent que la reconstruction des cheminées; 200 personnes furent tuées, dont plus de la moitié (106) étaient des enfants endormis.

« Le gouverneur de la province et sa femme furent blessés. Il est à présent connu que le nombre total de victimes à Vernoï et dans le pays environnant, surtout dans les montagnes Alatau (1), dépasse 800. »

— Sur un grêlon contenant une masse pierreuse. Note de M. G. Tissandier, présentée par M. Daubrée.

« M. H. Sudre, professeur à l'École normale de Tarbes, nous a transmis le fait suivant :

« Le lundi 20 juin, vers 4 heures du soir, un violent orage accompagné de grêle s'est abattu sur la plaine de Tarbes. Un grêlon oblong, de la grosseur du pouce, est tombé à côté de la maison de M. Vimard, imprimeur à Tarbes. A l'intérieur de ce grêlon se trouvait, assure-t-on, un corps blanc insoluble, de la forme d'un disque très régulier.

« La personne qui a recueilli cet objet l'a soumis à notre examen, en nous priant de ne pas le détériorer. Nous avons constaté que ce disque pierreux, blanc et d'aspect laiteux, a $0^m,013$ de diamètre et $0^m,005$ de hauteur; il pèse 2 grammes. Il se raye au couteau et à l'ongle et n'est pas attaqué par les acides; sa densité est de 2,3; il est constitué par du gypse. Il a été assurément travaillé. Cette matière pierreuse aurait été enlevée de terre par une trombe, jusque dans un nuage orageux, où la grêle se sera formée autour d'elle.

« On a parfois mentionné l'existence de petits fragments pierreux au centre de grêlons, mais nous ne croyons pas que le fait ait été mentionné pour un corps aussi volumineux, et, quoique l'assertion ne soit pas certaine, nous avons cru devoir l'enregistrer. »

— M. Samuel Grawitz adresse, par l'entremise de M. F. Perrier, les observations suivantes, concernant la préparation des chromates d'aniline et leurs applications :

« Dans une communication adressée à l'Académie, le 13 juin dernier, MM. L. L'Hôte et Charles Girard ont présenté comme nouvelle la préparation des chromates d'aniline.

« La formation de ces corps, par double décomposition, leur séparation à l'état cristallisé au sein de liqueurs convenablement refroidies, ont été signalées, il y a plus de quinze ans, notamment par M. Persoz à la Société industrielle de Mulhouse (voir *Bulletin* de 1872), et par M. Zurcher (séance du 12 janvier 1876) qui, en soumettant le chlorhydrate d'aniline faiblement acide à l'action du bichromate de potassium, a obtenu une cristallisation de chromate d'aniline en belles aiguilles jaunes.

« Quant à leur application à la production de matières colorantes diverses, elle a été revendiquée par moi, dans des brevets datant du 3 novembre 1874. J'ai insisté, dès cette époque, sur la persistance de la présence du chrome dans les molécules colorées dérivant des chromates d'aniline. »

Séance du 25 juillet. — M. le Président signale à ses confrères la présence de S. M. Dom Pedro d'Alcantara, empereur du Brésil, notre associé étranger, qui assiste à la séance.

---

(1) Il n'y avait pourtant que des nomades Kirghizes qui habitent sous les tentes; ils ont été tués par le choc même, qui les a jetés par terre, ou par les pierres détachées des flancs des montagnes.

— M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Pasteur, à la place de secrétaire perpétuel pour les sciences physiques, en remplacement de feu M. Vulpian.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. PASTEUR prend place au bureau et s'exprime comme il suit :

MES CHERS CONFRÈRES,

« Je suis profondément touché de l'unanimité des suffrages qui m'ont appelé au Secrétariat perpétuel pour les sciences physiques.

« Vous avez donné à cette élection un tel caractère d'intimité que je voudrais pouvoir adresser à chacun d'entre vous un remerciement personnel.

« Depuis un mois, vous m'avez dissimulé à l'envi les côtés difficiles des fonctions que je reçois aujourd'hui de votre bienveillance. Vous vous êtes efforcés de me persuader qu'il me resterait beaucoup de temps libre pour le travail du laboratoire. Je ne vous promets pas de ne pas vous prendre au mot le plus souvent possible, mais j'essayerai aussi d'être plus à l'Académie que ne me le demandait l'obligeance affectueuse de mon collègue M. Bertrand.

« Je voudrais désormais consacrer ce qui me reste d'existence en deux parts : l'une, à provoquer des recherches et à former, pour des études dont l'avenir m'apparaît plein de promesses, des élèves dignes de la science française ; l'autre, à suivre attentivement les travaux que l'Académie suscite et encourage.

« La seule consolation, quand on commence à sentir ses propres forces décroître, c'est de se dire que l'on peut aider ceux qui nous suivent à faire plus et mieux que nous-mêmes en marchant les yeux fixés sur les grands horizons que nous n'avons pu qu'entrevoir. »

— M. A. RICHET lit une notice sur les travaux scientifiques de M. Gosselin. Cette étude occupe neuf pages du *Compte rendu*.

— M. MASCART lit à son tour une notice sur M. Alfred Terquem, correspondant de l'Académie pour la section de physique. Cette notice occupe trois pages du *Compte rendu*.

— Sur les équations linéaires à deux variables indépendantes, par M. GASTON DARBOUX.

— Note sur le tremblement de terre du 23 février, à Nice, par M. BOUQUET DE LA GRYE.

— Météorite tombée le 19 mars 1884 à Djati-Pengilon (île de Java). Note de M. DAUBRÉE.

« Sur la proposition de M. Verbeek, ingénieur en chef des mines et bien connu de l'Académie pour diverses recherches géologiques, notamment pour l'important ouvrage qu'il a publié sur l'éruption du Krakatau du mois d'août 1883, le gouvernement des Indes orientales néerlandaises vient d'adresser au Muséum d'histoire naturelle de Paris un très intéressant et précieux échantillon. Une météorite du poids de 166 kilogrammes a été découpée en plusieurs morceaux destinés à être offerts aux principaux musées. C'est ainsi que le nôtre en reçoit 486 grammes.

« Je me fais un devoir de témoigner au gouvernement néerlandais, ainsi qu'à M. Verbeek, l'expression de la gratitude du Muséum d'histoire naturelle pour cet acte exceptionnel de libéralité, qui sera hautement apprécié par tous les amis des sciences (486 grammes sur 166 kilogrammes n'ont rien d'exceptionnel).

« Cette météorite est tombée le 19 mars 1884, à 4 heures 30 du matin, dans l'île de Java, à Djati-Pengilon, après avoir décrit une trajectoire dirigée d'ouest-sud-ouest à est-nord-est.

« M. Verbeek a donné, dans un mémoire que je présente à l'Académie avec la météorite, une description minéralogique de cette pierre qu'il a habilement étudiée au microscope; il y a joint une analyse qui a été faite par M. l'ingénieur des mines J.-W. Retgers. Deux figures en couleur, au 1/6e de la grandeur, donnent une idée exacte de la météorite vue du côté d'avant et du côté d'arrière; en outre, une carte de l'île de Java représente la situation des quatre chutes qui y ont été constatées avec certitude. »

— Fluorescences du manganèse et du bismuth. Remarques ou conclusions. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture de la lettre suivante, adressée par M. Daubrée à M. le président :

« Paris, le 25 juillet 1887.

« Monsieur le Président,

« J'ai l'honneur de vous informer, comme Président honoraire de la commission chargée d'élever une statue à Saussure, dans la ville de Chamonix, que la cérémonie aura lieu le 28 août prochain.

« Nous serions heureux que l'Académie voulût bien se faire représenter à cet hommage rendu à l'illustre explorateur des Alpes.

« Veuillez agréer, Monsieur le Président, l'expression de mes sentiments très dévoués.

« A. Daubrée. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de feu M. Carpenter.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 32,

M. Marion obtient . . . . 32 suffrages.

M. Marion, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section de minéralogie, en remplacement de feu M. Studer.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 31,

M. Scacchi obtient. 29 suffrages.
M. Rütimeyer obtient. . . . . 1 —

Il y a un bulletin nul.

M. Scacchi, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— M. G. Cotteau, nommé correspondant pour la section d'anatomie et zoologie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— Observations solaires faites à Rome pendant le premier et le deuxième trimestre de l'année 1887. Note de M. Tacchini.

— Expériences nouvelles sur l'écoulement en déversoir. Note de M. H. Bazin, présentée par M. Boussinesq.

— Sur la détermination du coefficient d'élasticité de l'acier. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. Sarrau.

— Sur le coefficient de self-induction de deux bobines réunies en quantité. Note de MM. P. Ledeboer et G. Maneuvrier, présentée par M. Lippmann.

— Étude du timbre des sons par la méthode des flammes manométriques. Note de M. E. Doumer, présentée par M. Lippmann.

— Mesure de la conductibilité calorifique du mercure en valeur absolue. Note de M. Alphonse Berget, présentée par M. G. Lippmann.

« Pour mesurer la conductibilité calorique des métaux, la méthode du *mur* est la plus directe et la plus simple en théorie; mais, depuis Péclet, elle paraît avoir été abandonnée, en raison de la cause d'erreur énorme apportée par la résistance au passage. Sur les conseils de M. Lippmann, j'ai repris cette méthode en la modifiant. D'abord, je

mesure la différence des températures qui ont lieu en deux points de l'*intérieur* de la masse métallique, ce qui met hors de cause la résistance au passage, laquelle a son siège à la surface; ensuite, j'élimine l'erreur due à la déperdition latérale, au moyen d'un dispositif quelque peu analogue à l'anneau de garde employé en électricité par W. Thomson. La détermination est ainsi ramenée à des conditions de simplicité en quelque sorte théoriques. »

Suivent les développements de l'auteur.

— Préparation directe des deux bornéols inactifs, donnant, par oxydation, du camphre droit ou du camphre gauche. Note de M. Alb. Haller. — Important travail ne pouvant s'analyser.

— Action de l'aniline sur l'éther diéthylsuccinique bibromé. Note de M. Nicolas Lopatine.

— Danger des matières tuberculeuses qui ont subi le chauffage, la dessiccation, le contact de l'eau, la salaison, la congélation, la putréfaction, par M. Galtier, présentée par M. A. Chauveau.

Après une série de constatations, l'auteur termine ainsi :

« En résumé, donc, le virus de la tuberculose est doué d'un pouvoir de résistance tel qu'il peut conserver son activité dans les eaux, dans les matières putréfiées, à la surface des objets, malgré la dessiccation, malgré les variations de température et malgré la congélation. Si l'on considère, d'autre part, que les malades excrètent souvent des quantités considérables de matière virulente, qu'ils en rejettent dans les milieux extérieurs, non seulement avec leurs produits de sécrétion pathologique, mais encore avec certains produits de sécrétion physiologique, on est bien forcé de ne pas méconnaître les dangers que créent pour l'hygiène de l'homme et des animaux les diverses matières qui peuvent contenir des agents de la maladie, telles que les immondices provenant de maisons où se trouvent des personnes phtisiques et les litières, fumiers ou purins des étables où sont logés des animaux tuberculeux. Les bêtes malades souillent de leurs excrétions les divers objets qui sont à leur portée, l'eau des abreuvoirs; leurs excréments peuvent entraîner avec eux de la matière virulente en cas de tuberculose intestinale; il en est de même des urines, quand les reins sont envahis par les lésions. J'ai, en effet, donné la tuberculose à des lapins en leur injectant dans une veine de faibles doses d'urine recueillie dans la vessie d'autres lapins morts de tuberculose généralisée.

« La conclusion à tirer de ce qui précède est qu'il est indispensable d'exiger la désinfection de tous les objets souillés par les animaux tuberculeux, de leurs excrétions, des locaux occupés par eux, des fumiers et des purins qui en proviennent, afin de prévenir la dissémination de la maladie et sa transmission à l'homme. »

— Sur le *colochirus Lacazii*. Note de M. Edgard Hérouard, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la formation des feuillets blastodermiques chez une annélide polychète (*Dasychone lucullana* D. Ch.). Note de M. Louis Roule, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Contribution à l'étude de l'évolution des péridiniens d'eau-douce. Note de M. J. Dansyz.

— Des variations horaires de l'action chlorophyllienne. Note de M. J. Peyrou, présentée par M. Duchartre.

« L'étude des variations du contenu gazeux des feuilles, que j'ai faite en 1885, m'ayant conduit à admettre que l'heure de la journée a une grande influence sur ce contenu gazeux, surtout pour la proportion d'oxygène, j'ai voulu vérifier si l'action chlorophyllienne éprouve, elle aussi, une influence de ce genre. Mes observations ont été faites sur des plantes aquatiques submergées et sur des plantes aériennes. »

Suivent les expériences détaillées de l'auteur, qui termine ainsi :

« Ces résultats concordants prouvent que l'action chlorophyllienne est proportion-

nelle à l'intensité de l'éclairement. Avec les plantes aériennes, nous avons eu des résultats tout à fait analogues, ainsi qu'on le verra dans une prochaine communication. »

— Apparition du *Black Rot* aux environs d'Agen. Note de M. Prillieux, présentée par M. Duchartre.

« Je viens de recevoir ce matin, d'Agen, des raisins malades qui me sont adressés par le professeur d'agriculture du département de Lot-et-Garonne, M. de l'Écluse; il les a cueillis dans son jardin, où il les a vus hier pour la première fois; mais une maladie semblable règne, m'assure-t-il, aux environs d'Agen, et est signalée, en outre, dans un vignoble de Montesquieu (arrondissement de Nérac) et à Frégimont.

« J'ai examiné les grains attaqués : j'y ai reconnu avec effroi le *Black Rot* des Américains, qui avait été signalé, il y a deux ans, par MM. Viala et Ravaz dans la haute vallée de l'Hérault, au-dessus de Ganges, où j'ai été l'étudier l'an passé. Jusqu'ici, on espérait qu'il y resterait confiné dans de très étroites limites : cet espoir est déçu.

« Les grains attaqués qui me sont envoyés d'Agen sont couverts de conceptacles contenant, les uns des stylospores de *Phoma uvicola*, les autres de très fins corpuscules en forme de bâtonnets, que l'on peut désigner sous le nom de *spermaties*, fait que j'ai signalé le premier, il y a longtemps, sur des échantillons recueillis en Amérique. »

— L'horizon silurien de Montauban-Luchon à Cabrières (Hérault). Note de M. G. de Rouville présentée par M. Hébert.

— Sur l'hypérite d'Arvieu (Aveyron). Note de M. J. Bergeron, présentée par M. Fouqué.

« A deux kilomètres au sud du village d'Arvieu, dans la localité appelée Pantézac, s'élève un massif de serpentine ayant une direction sensiblement nord-sud. Dans la partie septentrionale de ce massif apparaît au jour, par une sorte de boutonnière, une roche constituée par une association d'hypersthène et de labrador : c'est une hypérite, suivant la définition donnée de cette dernière roche par M. Des Cloizeaux (1). M. Pisani (2), dans une étude qu'il a faite de cette hypérite, en a indiqué les caractères minéralogiques et chimiques : je n'y reviendrai donc pas; je désire seulement signaler quelques faits que l'étude microscopique de cette roche m'a permis de reconnaître. »

Suit cette étude qu'on peut lire au *Compte rendu*.

— Tremblement de terre survenu au Mexique le 3 mai 1887. Note de M. Gaston Partiot, présentée par M. Daubrée.

« Un violent tremblement de terre a récemment agité une partie du Mexique, ainsi que l'expose la Notice ci-jointe, écrite par un témoin oculaire, le commissaire des douanes à la résidence de Babispe, province de Sonora :

« Le 3 mai 1887, à 3 heures après midi, des secousses ont agité la ville de Babispe « si violemment qu'en moins de trente secondes les maisons s'écroulèrent, ensevelissant « leurs habitants, dont beaucoup se livraient en ce moment à la sieste. A travers des « nuages de poussière on distinguait l'église complètement détruite. A la tête de mes « employés je me rendis sur la place principale, d'où nous retirâmes 35 cadavres et « 208 personnes blessées.

« Pendant qu'on travaillait à déblayer, les secousses se succédaient, plus ou moins « fortes que la première, mais plus effrayantes encore, par suite de la surexcitation « nerveuse de ces malheureux qui étaient affolés et croyaient assister à la fin du monde. « Beaucoup d'entre eux seraient morts de faim si nous ne leur avions fait chercher des « vivres dans les villages voisins. Nous leur fournîmes aussi de l'eau; car ils auraient « préféré périr de soif plutôt que de s'approcher de la rivière. Sur les rives de celle-ci « s'étaient en effet ouverts des gouffres d'une largeur de 2 à 3 mètres et d'une profon-

---

(1) *Bull. Soc. géol. de Fr.*, 2e série, t. 21, 105.
(2) *Comptes rendus*, t. 86, p. 1419.

« deur inconnue, d'où il jaillissait de l'eau chaude, avec des *langues de feu* qui incen-
« diaient les plantations voisines; les bois des montagnes du couchant de Babispe pri-
« rent feu immédiatement. En même temps l'eau de la rivière, dont le niveau s'était
« accru d'une manière notable, était devenue bourbeuse et presque bouillante.

« Le 5 mai, on a observé à la sierra de Piedras-Verdes, à 14 milles environ au sud-
« est de Babispe, une colonne épaisse de fumée, et des flammes, qui doivent être consi-
« dérables pour qu'elles soient vues à une telle distance, font croire qu'un volcan s'est
« mis en éruption par suite du cataclysme de Babispe. »

« Depuis lors, d'autres tremblements de terre, plus ou moins forts, se sont fait sentir dans tout le territoire mexicain et jusque dans la capitale, qui est à plus de 3,000 kilomètres de Babispe. »

— M. A. Leduc demande l'ouverture d'un pli cacheté, qui a été déposé par lui le 9 mai 1887, et qui pourra fixer la date des premiers résultats obtenus par lui, sur « la diminution de la conductibilité calorifique du bismuth placé dans un champ magnétique. »

Ce pli, ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel, contient le détail de deux expériences et se termine ainsi :

« Ces deux expériences montrent que la conductibilité calorifique du bismuth est diminuée très notablement quand ce métal est placé dans un champ magnétique. »

— M. E. Maumené adresse une Note relative à l'action du chlore sur l'ammoniaque. Rien n'a paru de cette Note qui renfermait cependant, nous a dit l'auteur, des faits intéressants et une rectification à un de ses précédents Mémoires.

— **Séance du 1er août.** — Sur les mouvements oscillatoires subordonnés, par M. de Jonquières.

— Sur les silicates de thorine. Note de MM. L. Troost et L. Ouvrard.

« Nous avons vu que l'étude des phosphates doubles, formés par la thorine et la zircone avec l'acide phosphorique et la potasse ou la soude (1), ne fournissent aucun argument pour rapprocher la thorine de la zircone. Le pyrophosphate de soude, en particulier, donne avec la thorine des phosphates doubles qui n'ont ni la même forme cristalline, ni la même composition que ceux que l'on obtient avec la zircone.

« L'étude des combinaisons de la thorine avec la silice va nous montrer un composé dans lequel cette base paraît s'éloigner encore davantage de la zircone. Nous avons préparé les silicates de thorine en chauffant un mélange de silice et de thorine avec du chlorure de calcium, employé comme fondant. En variant les conditions de température, nous avons pu obtenir deux silicates de composition et de forme cristalline complètement différentes. » Suit le travail des auteurs.

— Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— Fluorescence du spinelle. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— M. l'amiral Paris, en signalant à l'Académie un mémoire de M. le vice-amiral Cloué sur le *filage de l'huile*, présente à ce sujet les observations suivantes :

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le Mémoire de M. le vice-amiral Cloué sur le *filage de l'huile*, expression usitée pour le procédé qu'il propose pour apaiser les flots d'une mer agitée. L'amiral cite tellement de faits et montre avec une telle conviction dans l'effet si remarquable de l'huile répandue à la surface d'une grosse mer, que l'on ne peut s'empêcher de prendre ses propositions en sérieuse considération.

« Mais la nature et l'importance des propositions de l'amiral Cloué me font penser qu'il serait très utile de profiter de l'entente générale pour les questions de physique,

(1) *Comptes rendus*, t. 102, p. 1422, et t. 105, p. 30.

entente qui est un des faits remarquables de notre époque, et à laquelle on doit des progrès aussi rapides qu'importants. Les peuples mesurent, à bien dire, la Terre en commun, par suite de l'Association géodésique; ils étudient de même les variations de notre atmosphère et bien d'autres questions naturelles. Est-ce que, pour un procédé extraordinaire, destiné à donner des sécurités inconnues à la navigation, il n'y aurait pas lieu de procéder d'une manière analogue?

« Ainsi, un navire ne pourrait-il pas être mis à la disposition de M. l'amiral Cloué, au mois de décembre ou de janvier prochain? Ce serait, pour la Marine, une dépense de matières consommables, et la question pourrait être étudiée à fond par l'amiral. Mais, en outre, s'il a été utile de réunir les géodésiens et bien d'autres professions savantes, ne le serait-il pas de convoquer des marins de tous les pays, qu'ils appartiennent à l'État, à des Compagnies, ou qu'ils commandent des navires de commerce? Le mérite est le même pour tous et tous sont intéressés aux grandes questions de la navigation. »

Cette Note de M. l'amiral Paris sera transmise à M. le Ministre de la Marine.

— Présence de l'albite en cristaux, ainsi que de l'apatite et de la schéelite dans les filons aurifères de Morro-Velho, province de Minas-Geraes (Brésil), par dom Pedro-Augusto de Saxe-Cobourg-Gotha.

— M. H. Parenty adresse, par l'entremise de M. Haton de la Goupillière, un « Mémoire sur le compteur de vapeur et fluides à hautes pressions. »

— M. H. Pradines adresse un Mémoire relatif à certaines relations entre les chaleurs spécifiques des corps et leurs densités.

— M. A. Ducat adresse un Mémoire relatif à l'extraction possible du sucre de topinambours, pour remplacer le sucre de betteraves.

— M. C. Bedel du Tertre adresse un Mémoire relatif aux moyens les plus propres à éviter les abordages en mer.

Aucun détail n'est fourni sur ces quatre derniers Mémoires, mais des Commissaires leur sont donnés. — Encommissionnés, Messieurs.

— Remerciements de MM. A.-F. Marion et Scacchi pour leurs nominations de correspondants.

— Sur les groupes cubiques cremona d'ordre fini. Note de M. Léon Autonne, présentée par M. Jordan.

— Sur les nivellements de précision. Mémoire de M. le colonel Goulier, présenté par M. F. Perrier.

— Sur la détermination du coefficient d'élasticité de l'acier. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. Sarrau.

— Sur les spectres du didyme et du samarium. Note de M. Eug. Demarçay, présentée par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Chaleur de formation de quelques tellurures cristallisés. Note de M. Ch. Fabre, présentée par M. Berthelot.

— Ethers succinimidoacétique et camphorimidoacétique. Note de MM. Alb. Haller et G. Arth, présentée par M. Berthelot.

— Sur un nouvel isomère de la benzine. Note de M. G. Griner, présentée par M. Friedel. — Il existe, comme on le sait, un isomère de la benzine appartenant à la série grasse : c'est le corps découvert par M. L. Henry et nommé par lui *dipropargyle*. J'ai obtenu un autre isomère de la benzine en faisant agir sur la combinaison cuprique de l'allylène un oxydant peu énergique, le ferricyanure de potassium en présence de la potasse (procédé de M. Glaser modifié par M. Baeyer). J'ai opéré de la manière suivante : j'ajoute d'un seul coup la solution alcaline de ferricyanure à la combinaison cuprique, et je distille. Il passe avec l'eau un corps solide qui, recueilli sur un filtre et séché, est

distillé. Le produit passe à la distillation vers 129-130°; il fond à 64°. Les analyses conduisent à la formule $C^{12}H^{n}$. Voici ces analyses :

		Théorie.
C pour 100	91.90	92.31
H —	7.89	7.69

— Remarques relatives aux observations présentées par M. Grawitz sur la préparation des chromates d'aniline et leurs applications. Note de MM. Ch. Girard et L. L'Hôte.

« Nous n'avons que quelques mots à répondre aux observations formulées par M. Grawitz (*Comptes rendus*, 18 juillet 1887, et *Moniteur scientifique*, 1887, septembre, p. 1126). Tous les teinturiers en noir d'aniline, qui font intervenir les chromates dans leur bain, obtiennent nécessairement par double décomposition un chromate d'aniline. Mais nous persistons à dire que personne avant nous *n'avait isolé et étudié le bichromate d'aniline*, sel cristallisé dont nous avons donné la formule et les propriétés chimiques.

« C'est ce bichromate d'aniline qui nous a permis de préparer méthodiquement un certain nombre de couleurs (mauvéine, phéno-safranine, violaniline, etc.) et qui nous conduira, nous l'espérons, à la génération du noir d'aniline.

« Ce bichromate, à l'état de pureté, contrairement à ce que prétend M. Grawitz, ne peut être isolé lorsqu'on opère avec une solution acide d'un sel d'aniline.

« En résumé, nos recherches, purement scientifiques, n'ont actuellement aucun rapport avec les nombreux brevets pris depuis 1858 pour l'application à la teinture au noir d'aniline. »

— Des effets de la salaison sur la virulence de la viande de porc charbonneux. Note de M. F. Prech, présentée par M. A. Chauveau. — Un jambon provenant d'un porc qui venait de mourir du charbon fut recouvert de sel marin concassé, sans addition d'aucune autre substance et laissé ainsi pendant un mois et demi. Préalablement, une tranche de ce jambon, à l'état frais, avait été comprimée au moyen d'une presse à viande; le jus ainsi obtenu, inoculé à deux cobayes, leur avait transmis le charbon. Puis, lorsque la salaison de cette pièce de viande fut jugée complète, c'est-à-dire au bout d'un mois et demi, on en découpa une tranche que l'on fit tremper pendant deux heures dans de l'eau filtrée, on en exprima le jus avec la presse. Ce jus fut immédiatement inoculé à quatre cobayes à la dose de 4/10 de centimètre cube pour chacun d'eux et à trois lapins qui en reçurent une dose double. Cette opération produisit une légère intumescence et une certaine rougeur au point inoculé, surtout chez les lapins, mais ne communiqua le charbon à aucun d'eux. Ces expériences démontrent donc que la salaison telle qu'on la pratique dans les ménages, c'est-à-dire au moyen du sel marin exclusivement, détruit la virulence de la viande de porc charbonneux.

Toutefois, pour qu'il en soit ainsi, il faut que la salaison soit bien complète, ce que l'on reconnaît à la fermeté de la viande, à l'odeur particulière qu'elle exhale et à l'aspect uniformément rouge de la coupe.

« Si la salaison est incomplète, la virulence persiste. Ainsi, un jambon de porc mis à saler depuis quatorze jours et dont la chair n'était point ferme, sans exhaler cependant de mauvaise odeur, a fourni un jus doué d'une certaine virulence : un lapin, sur trois auxquels on a injecté sous la peau 8/10 de centimètre cube de ce jus, est mort du charbon en quatre-vingt-dix-sept heures, les deux autres ont survécu; mais trois cobayes, qui en avaient reçu 4/10 de centimètre cube, sont morts tous les trois du charbon. En outre, un quatrième cobaye, inoculé avec une culture de ce jus dans du bouillon de bœuf, a également succombé à cette maladie.

« Il y aurait donc du danger à consommer de la viande de porc charbonneux qui ne serait pas salée à fond. »

— Sur un nouveau microbe déterminant la fermentation indigotique et la production de l'indigo bleu. Note de M. Ed. Alvarez, présentée par M. Bouchard.

« On sait que l'indigo du commerce s'obtient par le traitement spécial que l'on fait subir à une plante des *Indigofera*, de la famille des légumineuses. La plante contient

une matière incolore, un glucoside soluble dans l'eau. On fait dissoudre le glucoside par une macération de quelques heures, en laissant le liquide exposé à l'air et en facilitant l'action de l'oxygène par un battage prolongé. L'indigo bleu insoluble se précipite et on le sépare par filtration. Un fait des plus importants de cette fabrication étant une fermentation encore inconnue, je me suis proposé de l'étudier, surtout au point de vue de l'agent producteur.

« En faisant macérer quelques feuilles d'*Indigofera* dans un peu d'eau stérilisée, on reproduit, en petit, la fabrication industrielle. Au bout de douze à vingt-quatre heures, on voit apparaître la matière bleue à la surface du liquide, sous forme de pellicule, en même temps qu'on observe une élévation de température et un dégagement de gaz. Vient-on à déchirer la pellicule, l'indigo se précipite et une nouvelle pellicule se forme, de manière que la matière colorante se produit surtout à la surface du liquide, au contact de l'air. En examinant cette pellicule au microscope, je l'ai trouvée composée d'une grande quantité de microbes, entourés de fins cristaux d'indigo disposés d'une façon spéciale. Après isolement des divers micro-organismes qui s'y trouvaient mélangés, j'ai déterminé celui qui produit la fermentation.

« Si l'on fait une décoction de la plante, qu'on stérilise après l'avoir placée dans des éprouvettes ou dans des ballons Pasteur, on peut conserver au liquide sa coloration rougeâtre plusieurs mois, sans que l'indigo se produise. Si, au contraire, on ajoute quelques microbes de la pellicule de fermentation ordinaire, soit la bactérie spéciale isolée, on obtient, au bout de quelques heures, une abondante production d'indigo.

« Comme je l'ai déjà indiqué, j'ai isolé, par la méthode des plaques, les divers microbes qui se trouvent dans la fermentation produite à l'air libre, et j'y ai trouvé des microcoques et plusieurs bacilles; mais c'est seulement un de ces bacilles qui produit la fermentation indigotique. Toutes les autres formes restent sans action pour la production de la matière colorante bleue.

« Le bacille indigogène est de dimensions assez variables, court et gros; il présente généralement 3μ de longueur et $1\mu,5$ de largeur. Il a ses extrémités arrondies et se trouve souvent en chaînettes composées de six, huit individus réunis bout à bout ou plus encore. Il est entouré d'une capsule tout à fait semblable à celle du microbe du rhinosclérome et de la pneumonie, avec lesquels il a la plus grande ressemblance comme apparence microscopique. Cette capsule est difficile à voir; c'est dans les cultures récentes et surtout dans celles qui proviennent d'un animal inoculé (ce microbe est pathogène, comme nous le verrons plus tard) qu'elle se voit le mieux. Cette bactérie est très mobile dans les cultures anciennes, moins dans les cultures récentes, parce qu'elle y est entourée d'une matière visqueuse, formant ainsi une espèce de zooglée.

« Ce micro-organisme se cultive facilement sur les divers terrains nutritifs employés pour la culture des microbes. Des tubes d'agar-peptone, ensemencés et placés dans l'étuve à 37°, montrent, au bout de quatre à cinq heures, une culture qui se développe rapidement et devient très abondante en peu de temps. Elle se fait surtout en surface, sous forme d'une matière blanc jaunâtre, très saillante à la surface du terrain. Dans les parties profondes de la ponction faite pour l'ensemencement, elle est beaucoup moins abondante. Il y a production de gaz qui produisent parfois des bulles dans la culture et qui infiltrent les parties profondes, produisant une fragmentation de l'agar.

« Cultivée dans une décoction stérilisée de feuilles d'*Indigofera*, cette bactérie détermine rapidement l'apparition d'indigo bleu, qui la colore elle-même au bout d'un certain temps, de manière que l'examen microscopique peut se faire très bien sans employer de réactifs colorants. On voit alors les microbes colorés en bleu, vivants et mobiles.

« Les microbes du rhinosclérome et de la pneumonie déterminent aussi la fermentation indigotique; ils prennent la coloration bleue et la même apparence que la bactérie indigogène. Il en est de même d'une bactérie trouvée dans les selles normales.

« Entre les microbes pathogènes que j'ai pu soumettre à l'expérimentation, ceux du charbon, du choléra des poules, de l'érysipèle, de la blennorrhagie, de la suppuration (*Piogenus albus et aureus*) ne produisent pas cette fermentation.

« Ce microbe est pathogène. Inoculé à des cobayes, par des injections intraveineuses ou dans des organes très vasculaires comme le poumon, il détermine une mort rapide. Après trois à douze heures, selon la quantité et l'endroit de l'inoculation, l'animal est abattu, marche difficilement, paraît hyperesthésié et crie au moindre attouchement, montre une certaine élévation de température et a des selles difficiles, qui paraissent fibrineuses à leur sortie. L'abattement s'accentue et la mort survient au bout de huit heures à quarante-huit heures. En ponctionnant un endroit quelconque du corps, après stérilisation, on obtient des cultures pures de la bactérie indigogène.

« A l'autopsie, on trouve le tube digestif congestionné et la muqueuse recouverte d'une matière épaisse, blanchâtre et contenant des microbes. Le foie, la rate et surtout les reins sont congestionnés. Le calice, les bassinets et les uretères sont parfois remplis d'une masse fibrineuse, solide, qui les dilate comme une forte injection. La vessie, ordinairement dilatée, contient une urine trouble avec dépôt blanchâtre et beaucoup de microbes. Des ensemencements faits avec le sang du cœur ou des viscères donnent des cultures de bactérie indigogène. A l'examen microscopique, on trouve, en général, les vaisseaux du rein dilatés et remplis de bactéries.

« Si l'on fait l'inoculation dans des endroits peu vasculaires, dans le tissu cellulaire sous-cutané, on n'obtient qu'une inflammation locale, avec gonflement, rougeur et élévation de température disparaissant au bout de quelques jours sans laisser de traces.

« *Conclusions.* — 1° L'indigo est un produit de fermentation.

« 2° Cette fermentation est déterminée par un microbe spécial.

« 3° Ce microbe est un bâtonnet capsulé, ayant la plus grande ressemblance avec ceux de la pneumonie et du rhinosclérome.

« 4° Ceux-ci produisent également la fermentation indigotique.

« 5° La bactérie indigogène a des propriétés pathogènes et détermine soit une inflammation locale et passagère, soit la mort rapide avec congestions viscérales et exsudats fibrineux, surtout dans les organes génito-urinaires. »

— Sur les formes bactériennes qu'on rencontre dans le tissu des individus morts de la fièvre jaune. Note de M. J.-B. de Lacerda, présentée par M. Bouchard.

— Du pouls géminé, comme guide dans l'administration de la digitale. Note de M. P. Duroziez, présentée par M. Bouchard.

Séance du 8 août 1887. — M. Mouchez, présente à l'Académie le tome des *Annales de l'Observatoire de Paris*, relatif aux observations faites dans cet établissement pendant l'année 1882.

— Observations des petites planètes, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris pendant le premier trimestre de l'année 1887, communiquées par M. Mouchez.

Toutes les comparaisons se rapportent aux éphémérides publiées par le *Berliner Jahrbuch*, à l'exception de celles de Undine, qui se rapportent à l'éphéméride publiée dans le n° 288 des circulaires du *Berliner Jahrbuch*.

Les observations ont été faites par M. O. Callandreau.

— Nouveaux documents sur les relations qui existent entre le travail chimique et le travail mécanique du tissu musculaire. — De la quantité de chaleur réduite par les muscles qui fonctionnent utilement dans les conditions physiologiques de l'état normal; par MM. A. Chauveau et Kaufmann (suite).

— Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. Note de M. Lecoq de Boisbaudran (suite).

— M. Lecoq de Boisbaudran annonce aussi avoir obtenu de très belles fluorescences à raies en calcinant fortement de l'alumine contenant un peu de didyme ou de praséodyme.

— M. L. Baron adresse une note relative à un nouveau mode de traitement des vignes attaquées par le *mildew*.

— M. J. Chamard, M. A. Husson, M. O. Marchi adressent diverses communications relatives à l'aérostation. (Renvoi à la commission des aérostats.)

— M. Agassiz, nommé correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— Eclipse partielle de lune du 3 août 1887, observée à l'observatoire de Bordeaux. Note de M. G. Rayet, présenté par M. E. Mouchez.

« L'éclipse partielle de lune du 3 août 1887 a été observée à Bordeaux par un ciel très beau, quoique un peu brumeux vers l'horizon.

« Le disque entier de la lune n'a pas cessé de rester visible dans une lunette, et la partie éclipsée n'a montré aucune coloration bien sensible.

« A l'aide d'un spectroscope à trois prismes, monté sur le grand équatorial de $0^m,38$ d'ouverture, j'ai examiné le spectre de la zone ombrée qui fait la transition entre l'ombre pure et la partie éclairée de notre satellite. Au spectroscope, cette transition est très brusque; tandis que le spectre de la partie éclipsée est limité par les lignes D et F, avec un maximum d'intensité vers E, le spectre de la lune sur laquelle se fait la transition s'étend brusquement vers le rouge jusqu'au groupe atmosphérique α d'Angström.

« Le spectre de la lune était d'ailleurs trop pâle, surtout dans la partie voisine de la portion éclipsée, pour permettre l'usage d'une fente assez étroite pour montrer les lignes atmosphériques; le groupe α et les très nombreuses lignes voisines de D étaient seules bien visibles sous forme de bandes. »

— Sur les nivellements de précision. Mémoire de M. le colonel Goulier, présenté par M. F. Perrier (suite).

— Sur les marées de la côte de Tunisie. Note de M. Héhard, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Sur l'action des micro-organismes de la bouche et des matières fécales, sur quelques substances alimentaires. Note de M. W. Vignal, transmise par M. Pasteur.

« J'ai recherché l'action qu'exercent, sur un certain nombre de substances alimentaires, les dix-sept espèces de micro-organismes que j'ai isolées l'année dernière de la bouche (1), et les deux que j'ai trouvées depuis (ces deux dernières sont : le *Micrococcus Pasteuri* Sternberg et un *Coccus* que j'ai désigné par la lettre *k*.)

« Parmi ces micro-organismes, sept dissolvent l'albumine, cinq la gonflent ou la « rendent transparente; dix dissolvent la fibrine, quatre la rendent transparente ou la « gonflent; neuf dissolvent le gluten, sept coagulent le lait, six dissolvent la caséine; « trois transforment l'amidon, mais un seul agit un peu énergiquement, un autre paraît « vivre à ses dépens sans l'hydrater; neuf transforment le lactose en acide lactique; « sept intervertissent le sucre cristallisé; sept font fermenter la glycose et la transfor- « ment partiellement en alcool. Toutes ces actions sont plus ou moins énergiques; les « unes agissent rapidement, d'autres très lentement.

« Parmi ces micro-organismes, six résistent plus de vingt-quatre heures à l'action « du suc gastrique maintenu à 36°-37°, que la culture soit récente ou vieille avec des « spores; cinq résistent plus de deux heures à son action lorsque la culture est récente « et plus de vingt-quatre lorsqu'elles contient des spores; deux autres y résistent seule- « ment une heure lorsque la culture est récente et les spores d'un de ces derniers vingt- « quatre heures, celles de l'autre seulement six heures; les six derniers ne résistent pas « une demi-heure à son action, que la culture soit récente ou ancienne. »

« Le suc pancréatique, préparé artificiellement et doué d'une action très puissante, et la bile n'ont aucune action destructive sur ces micro-organismes.

« Dans les matières fécales, j'ai retrouvé six des micro-organismes de la bouche (le bacille *Mesentericus fuscus*, le bacille *d* ou *Coli commune*, les bacilles *b*, *c* et *e* et le

(1) *Archives de Physiologie*, 15 novembre 1886.

coccus k) et quatre autres micro-organismes : un strépocoque, un coccus et deux bacilles (1).

« Un de ces derniers dissout l'albumine ; deux rendent transparente la fibrine ; trois « dissolvent le gluten ; un transforme l'amidon des pommes de terre, mais pas celui de « l'empois, quoique, afin de lui fournir des matières azotées, l'empois ait été préparé avec « du bouillon de veau, au lieu d'eau ; deux coagulent le lait ; un dissout en partie la « caséine et coagule ce qu'il ne dissout pas ; trois transforment le lactose en acide lac- « tique ; trois intervertissent le sucre de canne et deux transforment en partie la glycose « en alcool. »

« L'action de ces micro-organismes doit être considérable sur les aliments, car une série de numérations m'a montré qu'ils étaient au nombre de plus de 20 millions dans un décigramme de matières fécales, et certainement tous les micro-organismes qui y étaient contenus ne se sont pas développés dans les milieux que j'ai employés.

« Afin d'essayer de réaliser ce qui se passe dans le tube digestif, où les micro-organismes ne sont pas isolés, j'ai ensemencé des séries de ballons, d'une part avec du tartre dentaire et de l'enduit lingual, d'autre part avec un peu d'eau dans laquelle j'avais délayé des matières fécales.

« L'attaque des substances contenues dans les ballons fut très énergique au début ; mais dès le troisième jour, souvent même dès le second, il se produisait un arrêt persistant.

« Devons-nous conclure de là que les micro-organismes de la bouche et des matières fécales n'ont, mélangés, aucune action sur les aliments ? Évidemment non, les transformations qu'ils subissent sous l'influence de ces micro-organismes se sont arrêtées dans nos ballons, parce que leurs parois de verre sont incapables d'absorber au fur et à mesure de leur production, comme l'intestin le fait, les produits qu'ils engendrent.

« De l'ensemble de ces recherches, je conclurai qu'elles justifient l'opinion de M. Pasteur, qui attribue une grande importance au rôle des micro-organismes dans le travail de la digestion en général, et en particulier le rôle qu'y jouent les micro-organismes sont plus complexes qu'ils ne le paraissent au premier abord. »

— Des conditions de la polypnée thermique. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. A. Richet. — Voici l'extrait que fait la *Revue scientifique* de ce mémoire :

« On sait qu'à l'état normal, les chiens ont de 20 à 30 respirations par minute ; mais, dès qu'ils s'agitent ou qu'ils sont placés au grand soleil, la respiration s'accélère jusqu'à 300, 350 respirations et plus par minute.

« Pourquoi cette élévation chez les animaux privés de respiration cutanée ? C'est ce que la note de M. Charles Richet, faisant suite à d'autres sur le même sujet, a essayé de résoudre. L'auteur démontre que cette respiration accélérée, qu'il désigne avec le nom de *polypnée*, est uniquement thermique ou, pour parler plus exactement, *hypothermisante*. En effet, son but final est non plus de fournir les échanges chimiques qui se font dans les poumons, mais de favoriser l'évaporation pulmonaire.

« L'auteur a pu constater directement par la balance qu'un chien, dont la respiration est ainsi accélérée et portée du simple au sextuple et plus, perd en 1 heure, 11 grammes d'eau par 4 kilogrammes d'animal par l'évaporation pulmonaire, ce qui donne l'énorme déperdition de 6,000 calories. Pendant tout ce temps, les combinaisons chimiques pulmonaires restent les mêmes ou à peu près.

« En résumé, la respiration accélérée des animaux qui ne transpirent pas, et en particulier des chiens, est donc un moyen puissant de réfrigération, d'où la dénomination justifiée de *polypnée hypothermisante* ou *réfrigérante*. »

---

(1) Je dois ajouter à ces micro-organismes les levures ; mais je ne me suis pas occupé de ces dernières, après avoir constaté, en expérimentant sur moi-même, qu'on retrouvait dans les matières fécales toutes les espèces de levures qu'on avalait accidentellement ou volontairement.

— Structure de la branchie des gastéropodes proso-branches. Note de M. FÉLIX BERNARD, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur l'analogie des roches anciennes, éruptives et sédimentaires de la Corse et des Pyrénées orientales. Note de M. CH. DEPÉRET, présentée par M. Hébert.

— La géologie du Cherichira (Tunisie centrale). Note de M. J. ERRINGTON DE LA CROIX, présentée par M. Albert Gaudry.

— M. D. MONCLAR adresse une note relative : 1° à la résistance au froid que présente le figuier de Barbarie (*Cactus opuntia*); 2° à un exemple remarquable de vitalité, offert par une vigne dont toutes parties aériennes ont été coupées pendant trente-cinq années consécutives.

— M. REY DE MORANDE adresse une note sur les oscillations de la mer pendant les temps géologiques.

— Séance levée à 4 heures.

Séance du 16 août 1887. — Note sur les travaux récents exécutés à l'observatoire de Meudon, par M. J. JANSSEN.

— Nouveaux documents (et nouvelle tartine) sur les relations qui existent entre le travail chimique et le travail mécanique produit par les muscles qui fonctionnent utilement dans les conditions physiologiques de l'état normal ; par MM. A. CHAUVEAU et KAUFMANN. Neuf pages du *Compte rendu*.

— Encore quelques mots (sept pages) sur la nature radiculaire des stolons des *Nephrolepis*; par M. A. TRECUL.

— Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. Note de M. LECOQ DE BOISBAUDRANT

— M. LECOQ DE BOISBAUDRAN annonce encore (quel coq que ce de Boisbaudran !) avoir examiné les fluorescences de l'alumine calcinée contenant les oxydes de : Ce, La, Er, Ru, Dy, Yb, Gd, Yt, ou U. On dirait une nouvelle gamme de musique, do, ré, mi, fa, sol. Les deux mémoires de M. Lecoq forment cinq pages du *Compte rendu*.

— M. LEREBOURS adresse de Rouen « un mémoire relatif à un traitement pour la guérison du choléra ». Rien au *Compte rendu*, renvoi à la commission du legs Bréant.

— M. A. ROMIEU adresse « une note relative à l'efficacité de l'acide picrique et du jus de tabac, pour combattre les maladies de la vigne. » Rien au *Compte rendu*, renvoi à la Commission du phylloxera. — Les académiciens prennent toute la place.

M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un certain nombre de cartes et de volumes, publiés par le service de la carte géologique d'Italie.

La direction de ce service, en informant l'Académie qu'elle se propose de lui envoyer régulièrement la suite des feuilles et des volumes, à mesure qu'ils paraîtront, ajoute qu'elle serait heureuse de recevoir, en échange, quelques-unes des publications de l'Académie des sciences. — Donnant, donnant.

Renvoi à la Commission administrative. — M. Chevreul (101 ans), en fait partie.

— M. BOUQUET DE LA GRYE rend compte à l'Académie des résultats obtenus par MM. Anguiano et Pritchett, pour la détermination de la longitude de l'observatoire de Tacubaya (Mexique) :

« Ces savants astronomes ont obtenu, au moyen de l'envoi de signaux électriques, la différence des heures de Tacubaya et de Saint-Louis (Missouri) [distance 4,000 kilomètres]. Ce dernier point est relié à Greenwich.

« Les observations, par suite de la longueur de la ligne terrestre et de difficultés spéciales, ont embrassé une période de plus de six mois. Les résultats partiels présentent un écart maximum de $0^s,193$, et l'erreur de la moyenne ne paraît point dépasser deux centièmes de seconde. La longitude définitive, corrigée des équations personnelles

des observateurs, est de $6^h36^m46^s,56$ à l'ouest de Greenwich, ce qui met Tacubaya à $6^h46^m7^s,4$ à l'ouest de Paris. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il apporte une correction de près de 5^s aux longitudes admises pour la capitale du Mexique. »

— L'excitation du foie par l'électricité augmente-t-elle la quantité d'urée contenue dans le sang? Note de MM. Gréhant et Mislawsey.

— Dissémination du bacille de la tuberculose par les mouches. Note de MM. Spillmann et Haushalter, présentée par M. Ranvier.

— Sur les hématocytes. Note de M. Fokker, de Groningen (1).

« Dans les *Comptes rendus* du 13 juin, j'ai démontré que le protoplasme, enlevé à un animal sain et placé à l'abri de microbes dans un milieu nutritif, reste vivant et peut produire des fermentations.

« Aujourd'hui, je suis en mesure de prouver que ce protoplasme est capable d'engendrer une forme végétative, différente de la forme sous laquelle il existait dans le corps de l'animal. »

Suivent les expériences de l'auteur qui termine ainsi :

« En attendant, je crois pouvoir conclure que le développement d'hématocytes que j'ai décrit doit être appelé une *hétérogénie.* » — Grande question !

— Théorie de la sexualité des infusoires ciliés. Note de M. E. Maupas, transmise par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la sécrétion des *Araucaria*. Note de MM. Ed. Heckel et Fr. Schlagdenhauffen, présentée par M. Chatin.

— M. J. Thibault signale une rainure lunaire qui ne figure sur aucune carte.

M. Fred. Fournier adresse une note relative à une méthode analytique, pouvant servir à la résolution des équations algébriques ou transcendantes, à la recherche des intégrales, etc.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 11 *mai* 1887.

Après lecture du procès-verbal et son adoption, M. Camille Kœchlin rectifie la rédaction relative à la solubilité de l'aniline dans l'eau de savon. Un litre d'eau de savon à 125 grammes de savon par litre dissout 125 grammes d'aniline. (Cette rectification nous avait été envoyée à temps pour que nous pussions la faire au *Moniteur scientifique.)*

Le comité passe à la revision du programme des prix.

Au prix XIV on ajoute les mots « à un prix qui permette le remplacement de l'indigo naturel dans toutes ses applications. »

Le prix XIX est supprimé.

Au prix XXVII : ce prix sera légèrement modifié dans son énoncé.

N° XLV recevra un énoncé plus général.

N° XLVI (hydroxylamine) est supprimé.

Pour la gomme, la rédaction sera revue à la prochaine séance.

M. Ch. Brandt propose le prix suivant : « Médaille d'honneur pour un moyen pratique d'empêcher la formation d'oxycellulose dans les enlevages sur bleu indigo au moyen de l'acide chromique. »

Le comité demande l'adjonction de M. Henri Risler.

(1) L'Académie, sans accepter la responsabilité des faits signalés par l'auteur, croit devoir leur donner la publicité qui permettra aux physiologistes d'en contrôler l'interprétation.

Séance du 8 juin 1887.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Albert Scheurer, à la demande du comité, rédigera la lettre aux fabricants d'indiennes, relative au prix proposé pour un succédané de la gomme.

M. Grosheintz présente son rapport sur le travail de M. Becke : « Nouveau mode de fixation de l'oxyde de chrome sur la fibre végétale. »

Il y résume les expériences de cet auteur et relate quelques observations personnelles qu'il a faites en les répétant. — Le comité demande l'impression de cette Note au Bulletin.

Séance du 13 juillet 1887.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Albert Scheurer communique que, relativement au prix à décerner à l'inventeur d'un substitut de la gomme de Sénégal, il s'est mis en relation avec le syndicat des imprimeurs, et que ce dernier fixera la somme qui sera affectée à ce prix.

Le comité reçoit trois mémoires de M. R. Benedikt relatifs aux huiles employées dans la fabrication du rouge d'Andrinople. M. Binder est prié d'en présenter un compte rendu à la prochaine séance.

M. Krechel adresse à la Société industrielle un livre sur la chimie analytique. — Des remerciements sont adressés à l'auteur, et MM. Wild et Nœlting sont chargés d'étudier cet ouvrage et d'en rendre compte à la séance du mois de septembre.

M. Prud'homme a demandé à la dernière séance générale l'ouverture de deux plis cachetés déposés les 3 janvier et 10 avril 1885 sous les nos 415 et 429.

« Moscou, 17/29 décembre 1884.

Pli cacheté no 415 déposé par M. M. Prud'homme.

« Les échantillons ci-joints représentent un nouvel article rongeant sur noir d'aniline, comme il est facile de s'en rendre compte à leur inspection. Cette fabrication a été imaginée par moi et introduite dans la fabrique de MM. Prochoroff, à Moscou, dans le courant du mois de septembre 1884. »

« M. Prud'homme. »

Note du comité. — Il s'agit dans ce pli de la fabrication qui résulte de l'impression sur noir d'aniline uni, non développé, de couleurs à l'albumine ou autres, alcalinisées généralement au moyen d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, et qui produisent l'enlevage en précipitant l'aniline et en empêchant son oxydation.

« Mulhouse, le 10 avril 1885.

Pli cacheté no 429 déposé à la Société industrielle de Mulhouse par M. M. Prud'homme.

« 1o Les échantillons verts ci-joints représentent un article rongeant sur vert Hovraneck, analogue à l'article róngeant sur noir d'aniline non développé.

« Les pièces foulardées et séchées sont passées trois fois dans le petit appareil à vaporiser de Mather Platt, chromées et savonnées au large.

« Les couleurs rongeantes sont des couleurs à l'albumine avec addition de corps alcalins, cristaux de soude, craie, etc.

« 2o Les échantillons bruns, fabriqués d'une manière analogue, sont à base de xylidine, chlorate de potasse, prussiate jaune de potasse et aniline. »

« M. Prud'homme. »

M. Nœlting présente, au nom de M. Stricker et au sien, un Travail sur les six azoxylols isomères, les dérivés hydrazoïques et les diamidoxylyles correspondants.

CE QUE L'ON MANGE A PARIS (1)

« Les Parisiens sont priés de ne pas lire cet article, que nous destinons aux provin-
« ciaux nos amis. »

Il s'agit de l'histoire étonnante de quatre mouches, qui étaient venues de loin pour vivre de délices, dans la capitale du monde civilisé.

On leur avait dit que les denrées les plus exquises et les plus variées étaient étalées dans les rues de Paris à la disposition des mouches, et elles étaient arrivées par un train rapide. (Les mouches ont, on le sait, la même franchise que les députés sur tous les chemins de fer.)

Elles suivirent la rue de Rivoli; il y avait près des halles un choix merveilleux, et les boutiques leur paraissaient devoir remplacer bien avantageusement les tas d'ordures au sein desquels elles trouvaient leur nourriture en province.

Elles tinrent conseil sur le chapeau d'une dame, près d'une fleur artificielle, et faillirent se coller les pattes à une colle trop fraîche; elles sortirent de là et résolurent de se partager quatre magasins d'en face.

La première mouche se présenta chez un charcutier; elle *adorait* le saucisson, comme on dit dans le monde.

La seconde préféra un sac de farine appétissant, d'une couleur très pure.

La troisième entra chez une crémière; le lait avait tant de crème, qu'elle n'en avait jamais vu de si beau avant de venir à Paris.

La quatrième avait adopté un épicier droguiste, mais il y avait dans ce magasin tant de choix de denrées variées et bizarres, qu'elle hésitait pour pomper la plus suave.

Soudain, sa compagne du charcutier tombe de son cher saucisson les six fers en l'air. Le saucisson était coloré d'aniline et elle avait posé sa trompe sur ce poison violent aux belles couleurs.

Notre quatrième mouche, qui hésitait encore, regarde sa compagne de la farine; celle-ci est prise d'un échauffement qui la brûle et tombe renversée et morte; elle avait posé sa trompe sur un morceau de ce plâtre avec lequel on complète à Paris la farine.

Alors notre quatrième mouche veut avertir la troisième de veiller aux dangers du progrès parisien; elle se dirige donc vers celle qui pompait de la crème et, spectacle navrant! elle la voit se débattre et mourir dans le liquide blanc. Le lait avait de la chaux.

A ce spectacle, la quatrième mouche, restée seule vivante dans la grande ville du progrès, désespérée, veut se donner la mort.

Pour mourir, elle avise chez son épicier un papier *tue-mouches*, elle se précipite, pompe avec acharnement, afin d'en finir avec une existence intolérable. Mais plus elle pompe, plus elle se sent réconfortée; elle recommence pour rejoindre ses compagnes au royaume des ombres. Sa santé s'améliore et loin de produire la mort l'effet était délicieux.

Et, sort cruel! le papier *tue-mouches* était falsifié!!!

Ce récit humoristique est dû à la plume élégante d'une de nos charmantes lectrices qui en a pris le thème dans une fable russe; c'est à l'Allemagne que la fable russe attribue les malheurs des mouches, tandis que notre auteur les place à Paris.

(N. de la R.)

(1) Extrait du journal l'*Hygiène de la Famille*, du dimanche 14 août 1887. Administration, quai de Bourgogne, 37, à Bordeaux.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Mars 1887.

I. — Produits chimiques.

— 179413. — 23 septembre 1886, Gall et de Villardy de Monttaur, à Villevieille (Gard). — Procédé de préparation directe des chlorates alcalins et alcalino-terreux, spécialement des chlorates de potasse et de soude, par l'action du courant électrique sur les chlorures correspondants en solution aqueuse.

— 179438. — 3 novembre 1886, Société Brigonnet et Naville, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareil destiné à l'extraction, par un dissolvant volatil, des matières solubles contenues dans différents corps, avec application du vide intermittent et de la compression pour récupérer le dissolvant.

— 179485. — 5 novembre 1886, Lyon-Almand, rue de Charenton, 171, Paris. — Nouvelle gomme factice destinée à remplacer la gomme arabique.

— 179520. — 8 novembre 1886, Frère, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de production économique d'un produit désinfectant, décolorant et filtrant.

— 179526. — 12 novembre 1886, Braconnier, rue Jaillant-Deschalnets, 4, à Troyes. Utilisation des bauxites communes pour la fabrication du sulfate d'alumine.

— 179531. — 9 novembre 1886, Jeger, élisant domicile chez le sieur Sosnowski, rue Berthollet, 19, Paris. — Nouveau désinfectant.

— 179604. — 12 novembre 1886, Bonnet et Salomon, rue Monge, 34, Paris. — Nouveau produit chimique, cosmétique, antiseptique, inoffensif, et ses applications.

— 179631. — 13 novembre 1886, Rohart et dame F. Rohart, rue Perronnet, 44, à Neuilly (Seine). — Utilisation des chaux dites usées, provenant des chlorures décolorants.

— 179654. — 15 novembre 1886, Bazin, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de transformation par la chaleur des phosphates naturels en thermophosphates.

— 179675. — 16 novembre 1886, Siemens, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Four de calcination et d'évaporation. (Brevet anglais.)

— 179738. — 18 novembre 1886, Dubois, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Système perfectionné de chambres de condensation pour le soufre sublimé obtenu par la vapeur d'eau.

— 179755. — 19 novembre 1886, Société Japy frères et Ce, représentée par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Nouveau moulin broyeur opérant à la fois par pression et par arrachement pour moutarde, graine de lin et tous produits similaires ou non.

— 179771. — 20 novembre 1886, Delsol, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé destiné à donner des eaux mères exemptes de sels magnésiens dans la fabrication du carbonate de potasse au moyen du carbonate double de potasse et de magnésie.

— 179811. — 22 novembre 1886, Maiche, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Composé insecticide propre à la destruction des insectes nuisibles à l'agriculture et en particulier du phylloxera.

— 179831. — 23 novembre 1886, Hignette, boulevard Voltaire, 162 et 164, Paris. Nouveau procédé fonctionnant mécaniquement et d'une manière continue pour l'épuration des eaux de vidange des fabriques, ainsi que de toutes les eaux mélangées de matières de densités différentes.

— 179861. — 24 novembre 1886, Société dite : *Sangerhaüser-Action-Maschinenfabrik et Essengiesserei, Vormals-Hornung et Rabe et le sieur Weiss*, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans les appareils à évaporer dans le vide, à effet multiple.

— 179888. — 25 novembre 1886, Candy, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des matières à employer dans le traitement des eaux d'égout, dans le but de séparer ou d'enlever, par la précipitation ou autrement, les matières en suspension et en dissolution dans ces eaux, etc.

— 179892. — 25 novembre 1886, Herberts, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour travailler le sulfate acide ou le bisulfate, afin d'en obtenir de la soude sulfatée neutre ou un mélange de sulfate de soude et de chaux, ou, en place de ce dernier sulfate, une autre combinaison à acide sulfurique en recevant en même temps, le cas échéant, de l'acide carbonique.

III. — Poudres et matières explosibles.

— 179452. — 4 novembre 1886, Franke, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de fabrication de matières explosives comprimées au moyen de corps solides oxygénés et de produits ou composés nitreux aromatiques.

— 179740. — 18 novembre 1886, Audouin, rue Cuvier, 14, Paris. — Nouvelle matière explosible propre aux usages industriels et de guerre, extraite des goudrons de houille et désignée sous le nom d'*émilite*.

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 179414. — 8 octobre 1886, Société Schill et Sfilacher, représentée par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau procédé pour oxyder l'huile de poisson et autres matières adipeuses analogues.

— 179444. — 4 novembre 1886, Droux, rue Laffitte, 5, Paris. — Nouveaux appareils et procédés pour le traitement de l'acide oléique et de produits analogues.

— 179619. — 12 novembre 1886, Vanderheym, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé pour la purification des huiles retirées des boîtes à huile du matériel roulant des chemins de fer, et en général de toutes les huiles ayant servi à la lubréfaction des surfaces frottantes.

— 179873. — 23 novembre 1886, Delrieu (dame), rue Croix-de-Regnier, 13, Marseille. — Cônes presseurs.

— 179924. — 27 novembre 1886, Delory, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouveau produit dénommé *genosine*, servant à l'entretien et à la croissance de la chevelure.

V. — Essences, résines, cire, caoutchouc.

— 179552. — 9 novembre 1886, Kleinert, représenté par Matray, Schmittbuhl et C[e], boulevard Henri IV, 31, Paris. — Nouvelle méthode et nouvel appareil pour fabriquer divers articles d'habillement au moyen de matières flexibles appropriées.

(*A suivre.*)

PUBLICATIONS NOUVELLES

Laboratoire communal de chimie agricole et industrielle de la ville de Courtrai. — Directeur M. F. D'Hont.

Compte rendu des travaux exécutés dans le courant de l'année 1886. — 219 échantillons ayant nécessité 524 dosages, lesquels faits en double (soit 1048) sont passés dans le laboratoire, sans compter les consultations données de vive voix et par écrit. On voit que le laboratoire de Courtrai n'est pas une sinécure pour son directeur. Ce rapport est très intéressant à consulter et prouve une fois de plus l'utilité de la chimie appelée aujourd'hui partout.

Traité clinique des fièvres larvées (fièvre de marais), par le docteur Albert Tartenson, précédé d'une préface de M. Georges Barral.

Cet ouvrage tout pratique, écrit au lit des malades, présente des faits nouveaux bien observés et que le médecin lira avec intérêt. Une préface magistrale, écrite par un des bons élèves de Claude Bernard, contient sur l'illustre physiologiste des détails intimes du plus haut intérêt et qui ne sont pas étrangers au livre du docteur Tartenson. Voici le détail des sujets traités dans cet ouvrage, divisés en treize chapitres : — Origine des fièvres larvées. — Nature des fièvres larvées. — Les fièvres intermittentes simples. — Les fièvres intermittentes graves, irrégulières, chroniques, cachexie paludéenne. — Les fièvres larvées bénignes et graves. — La fièvre larvée pneumonique ou pneumonie paludéenne. — La fièvre larvée méningitique. — La fièvre larvée typhoïde. — La fièvre larvée dysentérique. — La fièvre larvée angineuse et la fièvre larvée gastrique. — La fièvre larvée alternante. — Les fièvres larvées malignes ou fièvres pernicieuses. — Traitement des fièvres larvées.

Cet ouvrage, qui forme un volume de 262 pages in-8°, prix 6 francs, a été publié par Félix Alcan, éditeur bien connu pour le choix des bons livres qu'il édite. — 108, boulevard Saint-Germain.

La Bibliothèque utile commencée par Germer Baillière se continue avec succès chez son successeur. Viennent de paraître : Les maladies épidémiques, — Hygiène et prévention, par le docteur E. Monin, 1 vol. in-32 de 176 pages, prix 60 centimes.

L'Indo-Chine française, par L. Faque, 1 vol. in-32 de 184 pages, prix 60 centimes.

1re 2e 3e communications sur une nouvelle force, par J. Thoré. — Extrait du *Bulletin de la Société scientifique de Borda*, publié à Dax. Brochure in-8° de 17 pages, avec trois planches hors texte.

De la jugulation de la fièvre typhoïde au moyen de la quinine et des bains tièdes, par le docteur G. Pécholier, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier, brochure de 40 pages, chez Delahaye et Le Crosnier, éditeurs, place de l'École-de-Médecine.

Un grand hôpital parisien en 1886. L'hôpital Lariboisière, par Louis Gallet, broch. in 8° de 40 pages; prix 1 fr., G. Steinheil, 2, rue Casimir-Delavigne.

Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 10, rue Louvois, Paris.

Guide pour le dosage de l'azote et de la potasse dans les engrais. — 1 vol. in-18 de 52 pages, prix 50 centimes.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — IIe PARTIE

Livraison 550 — OCTOBRE — Année 1887

SUR LA PRODUCTION DE CHLORE DANS LA PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE PAR LE CHLORATE DE POTASSE

Par M. Félix Bellamy.

I

L'oxygène, que l'on cherche de temps à autre à utiliser en thérapeutique, mais que l'on emploie principalement pour activer les combustions et obtenir ainsi de fortes chaleurs et de vives lumières, se prépare aujourd'hui exclusivement avec le chlorate de potasse. Ce sel, obtenu en 1786 par Berthollet, fut longtemps d'un prix trop élevé pour qu'il y eût avantage à le substituer au bioxyde de manganèse ou au nitrate de potasse, substances qui servaient primitivement à la préparation de l'oxygène. C'est ce que notait, en 1828, M. Dumas (*Chimie appliquée aux arts*, t. 1, p. 18). Pourtant le chlorate avait l'avantage de donner un gaz bien plus pur, à la condition toutefois que lui-même soit exempt d'impuretés. Mais, comme le fait encore observer M. Dumas (*loc. cit.*, t. 1, p. 18), le chlorate est souvent souillé de chlorure de potasse et l'oxygène se trouve mélangé de chlore, ce qui nécessite de le laver dans une dissolution de potasse. Thénard (1834, *Chimie*, t. 3, p. 295) faisait semblable remarque; Guérin-Varry (*Chimie*, 1840) signale aussi la présence du chlore.

Cependant le chlorate, même pur, n'est pas sans un inconvénient grave. Il commence à se décomposer et à émettre de l'oxygène un peu au-dessus de 356°, selon les uns (*Jungfleisch manipul.*), ou vers 400°, selon d'autres. Mais il ne lâche tout son oxygène qu'à une température bien plus élevée, qui, selon quelques auteurs, approcherait de 500°, ce qui est peut-être exagéré.

Quoi qu'il en soit, ce qui est certain, c'est que dans cette opération, les cornues de verre doivent être chauffées environ le rouge naissant. Or, à cette température, à moins qu'elles soient lutées, elles ne résistent guère; elles se ramollissent, se boursouflent et se trouent.

L'on sait que la décomposition du chlorate se produit en deux phases exprimées par les équations suivantes :

1° $2\,ClO^3K = ClO^4K + KCl + O^2.$

2° $ClO^4K = ClK + 2\,O^2.$

La décomposition complète du chlorate s'obtient à une température notablement moindre, et peut s'effectuer sans accident pour les vases en verre, si on le mélange avec

du bioxyde de manganèse (oxyde noir) MnO^2, ou à de l'oxyde brun Mn^3O^4 (bioxyde calciné). Le dégagement est rapide, assez régulier; de sorte que maintenant l'oxygène ne se prépare plus qu'avec le mélange de chlorate et de bioxyde de manganèse. La décomposition est directe, c'est-à-dire qu'il ne se forme point de perchlorate.

La découverte de cet avantageux effet du manganèse est attribuée à Doebereiner (Girardin, *Leçons de chimie*, 1877, t. 2, p. 236. — Wurtz, *Dict.*, t. 2, p. 1139). L'article de Doebereiner est de 1832 (*Annalen der Pharm.*, t. 1, p. 236. — *Bemerkungen über die Zersetzung des Oxychlorsauren Kalis*). Mais Mérat et Delens (*Dict. de Thérapeutique*, t. 5, p. 137, 1833) rapportent que van Mons, contemporain de Berthollet et antérieur par conséquent à Doebereiner, préparait l'oxygène en chauffant un mélange à parties égales de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse. C'est justement la proportion que recommandent plusieurs chimistes aujourd'hui. Il serait surprenant que van Mons n'eût pas remarqué combien la production de l'oxygène était facilitée par l'addition du manganèse.

Voici presque en entier la note de Doebereiner :

« Lorsque l'on chauffe avec une lampe à esprit de vin du chlorate de potasse jusqu'à ce qu'il paraisse décomposé, c'est-à-dire jusqu'à ce que la masse fondue cesse de bouillir, devienne solide et qu'elle ne dégage plus aucun gaz, l'on n'obtient jamais que 5 atomes d'oxygène au lieu de 6. Le dernier reste si fortement uni au chlorure de potassium qu'on ne peut l'en dégager totalement qu'au rouge naissant..... Le sable, qui dans bien des cas favorise par son aspérité la formation des gaz et des vapeurs, ne facilite nullement la décomposition totale du chlorate et ne produit pas d'autre résultat. Mais mélange-t-on le sel avec environ son volume de manganèse pulvérisé (préalablement lavé, d'abord avec de l'acide azotique, puis avec de l'eau, et enfin bien séché), alors il se décompose par une chaleur modérée, et il y a production de chaleur et de lumière. Mais à quoi sert ici le manganèse? Agit-il comme bon conducteur de la chaleur ou comme électromoteur, ou bien, enfin, est-ce une petite quantité d'eau persistante qui amène la décomposition totale du sel et empêche la formation du perchlorate de potasse ? »

Quoi qu'il en soit, cette pratique de van Mons tomba dans l'oubli et les remarques de Doebereiner tardèrent assez longtemps, paraît-il, à se faire connaître chez nous, car bien qu'en 1834, Léopold Deslandes, dans le *Dictionnaire de médecine* en 15 volumes, prépare l'oxygène comme van Mons, en chauffant un mélange à parties égales de bioxyde de manganèse et de chlorate, néanmoins, le premier traité de chimie français qui mentionne l'action adjuvante du manganèse est, à ma connaissance du moins, celui de Pelouze et Frémy, en 1848.

L'on a reconnu que d'autres substances agissent comme le manganèse, et voici celles qu'indiquent les auteurs : l'oxyde de cuivre (Mitscherlich, *Annalen von Poggend*, t. 55, 1842, p. 220); le colcotar (Wurtz, *Dict.*, t. 2, p. 709); le peroxyde de fer (presque tous); le sulfate de plomb (Malaguti); le platine divisé (Pelouze et Fremy); le sable, la pierre ponce (Girardin, *Chimie*, t. 2, p. 237, 1877); la silice (Mitscherlich, *loc. cit.*).

Cependant, les oxydes de manganèse, l'oxyde de cuivre et le peroxyde de fer sont les seules substances usitées, surtout le bioxyde de manganèse calciné.

Quelle proportion de l'une de ces trois substances convient-il d'ajouter au chlorate? C'est sur quoi il existe une grande divergence. La plupart, sans rien préciser, disent d'en mettre une petite quantité. Voici maintenant des nombres. Pour 1 de chlorate, on indique de mettre :

Oxyde de manganèse noir ou brun, 1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2.

Oxyde de cuivre, 1/4, 1/3.

Sesquioxyde de fer, 1/10 (Malaguti), 1/4. M. Riche note (*Leçons de chimie*, 3e éd., t. 1, 112) qu'avec 1/30, la réaction est assez vive pour qu'il puisse en résulter une explosion.

Le mode d'action de ces substances est resté ignoré et comme mystérieux pendant longtemps. Comme après l'opération on les retrouve inaltérées et aptes, semble-t-il, à

servir indéfiniment, on disait qu'elles agissent par présence, par contact (Mitscherlich, *loc. cit.*). Cependant, l'on avait reconnu que l'oxygène obtenu avec addition de manganèse contient de notables proportions de produits chlorés, et qu'il est moins pur que celui obtenu avec le chlorate seul. Cela prouve donc que ces substances n'agissent pas seulement par simple contact, mais qu'elles prennent une part active dans la production de l'oxygène et provoquent, soit par elles-mêmes, soit par les impuretés qui les accompagnent, un conflit de réactions dans lesquelles des produits chlorés peuvent prendre naissance. M. Jungfleisch a montré que ces substances agissent en se suroxydant et se désuroxydant d'une manière ininterrompue pendant tout le cours de la réaction, et que, par suite de cette suroxydation, elles agissent comme acides.

Quant aux produits chlorés, l'on en constate aisément la présence. Il suffit en effet de recueillir dans un flacon plein d'air, comme l'on fait pour le chlore, un ou deux litres d'oxygène préparé rapidement, avec chlorate 10 grammes et manganèse 1 gramme. Les produits chlorés s'y décèlent par leur odeur, ou bien en y versant une dissolution d'iodure de potassium amidonnée, laquelle devient bleue, ou par la décoloration du tournesol et de l'indigo. Une dissolution de potasse, dans lequel le gaz aura barboté, acquiert la propriété de transformer l'oxyde de plomb en bioxyde brun; elle contient donc de l'hypochlorite.

L'objet principal de ce travail a été d'évaluer la quantité de produits chlorés qui se dégage dans la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse mélangé aux oxydes de manganèse ou à d'autres corps, et de voir à quoi ils sont dus. J'ai été conduit à rechercher si le chlorate n'en dégageait pas lui-même quand on le décompose seul par l'action de la chaleur, sans l'intervention de substances étrangères, et ayant constaté qu'il en est souvent ainsi, j'ai essayé d'en découvrir la cause.

A moins d'indications particulières, voici comment j'ai opéré :

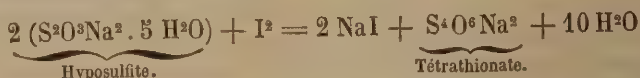
Toutes les expériences ont été faites avec 12 grammes de chlorate. La matière était chauffée dans un matras d'essayeur d'une capacité totale de 130 à 140 centimètres cubes et disposé horizontalement; à la suite, un flacon laveur de Cloëz, mais vide, et destiné à arrêter, en partie du moins, les particules salines que l'oxygène entraîne avec lui; puis deux flacons laveurs, d'une capacité de 180 à 200 centimètres cubes chacun, et contenant les liquides absorbants destinés à arrêter les produits chlorés. Le gaz, après les avoir traversés, était recueilli sur l'eau depuis la première bulle dégagée et mesuré dans bien des cas. Comme source de chaleur, l'on employait la flamme d'un bec Bunsen.

Pour fixer les produits chlorés, je me suis servi d'une dissolution d'iodure de potassium faite avec 25 grammes d'iodure et eau pour faire un litre. Chaque flacon laveur recevait 10 centimètres cubes de cette dissolution, plus 5 centimètres cubes d'une dissolution d'amidon faite avec 1 gramme d'amidon pour 500 d'eau et filtrée, et enfin 70 centimètres cubes d'eau. Le chlore ou oxyde de chlore déplace une quantité équivalente d'iode, lequel colore l'amidon en bleu. Comme, après la décomposition du chlorate, le matras et le flacon Cloëz qui le suit restent contenant du chlore, il faut l'amener par aspiration dans les liquides absorbants. Le premier laveur suffit à lui seul à retenir le chlore presque en totalité, et, à moins d'un dégagement tumultueux de gaz, de rafales, il n'en passe que des traces dans le deuxième flacon laveur. Lorsque la substance mélangée au chlorate devait produire une quantité extraordinaire de chlore, au lieu de 10 centimètres cubes de la dissolution d'iodure, l'on en mettait 20 centimètres cubes dans chacun des deux laveurs.

L'iode libre était dosé au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude versée jusqu'à décoloration au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, et du volume d'hyposulfite employé l'on déduit la quantité de chlore. La dissolution titrée d'hyposulfite était faite avec 4 gr. 96 hyposulfite (2 molécules) et eau pour faire un litre. Elle convenait dans la plupart des essais. Parfois quand la quantité d'iode libre était très grande, j'ai employé une solution quatre fois plus forte, et lorsque, au contraire, elle était extrêmement minime, j'ai pris une dissolution quatre fois plus faible. Mais

dans les résultats que j'aurai à présenter plus loin, les quantités employées de la dissolution forte ou faible seront traduites en quantités équivalentes de la solution moyenne, afin d'exprimer d'après la même unité les résultats de toutes les expériences.

D'après l'équation de la réaction :



$$\underbrace{2\,(S^2O^3Na^2 . 5\,H^2O)}_{\text{Hyposulfite.}} + I^2 = 2\,NaI + \underbrace{S^4O^6Na^2}_{\text{Tétrathionate.}} + 10\,H^2O$$

l'on voit que 496 d'hyposulfite correspondent à 254 d'iode. Or, 2 atomes d'iode pesant 254 équivalent à Cl^2 pesant 71.

Il résulte de là qu'un dixième de centimètre cube ou une division de la dissolution employée contient : hyposulfite, 0 mill. 496, et équivaut à : chlore, 0 mill. 071.

Ajoutons enfin qu'un milligramme de chlore occupe un volume de 0 cent. cube 316.

Au lieu des quantités de chlore produites, et qui auraient été exprimées par des nombres assez compliqués et difficilement comparables, l'on s'est borné, pour plus de simplicité, à indiquer le nombre de divisions d'hyposulfite employées pour décolorer le réactif amido-ioduré.

II. — Chlorate de potasse seul.

Le tableau ci-dessous, n° 1, donne les résultats obtenus dans trente expériences faites avec le chlorate seul sous diverses formes : chlorate ordinaire, chlorate fondu préalablement, chlorate souillé par de la poussière, chlorate cristallisé en liqueur alcaline.

TABLEAU N° 1.

	Divisions d'hyposulfite. (1 division = Chlore : 0 millig. 071.)
1° Chlorate ordinaire.................	17 — 12 — 8 — 7 — 4 — 3 — 3 — 2 — 2 — 2 — 1 — 1 — 1 — 0.
2° Chlorate fondu préalablement........	20 — 2 — 2 — 1 1/2 — 1 — 1 — 1.
3° Chlorate poussiéreux...............	16 — 13 — 10 — 6 — 3.
4° Chlorate cristallisé en liqueur alcaline.	1/4 — 1/4 — 0 — 0.

L'on voit que sur 14 essais, le chlorate de potasse ordinaire a 13 fois émis du chlore et que la proportion en a varié dans de larges limites. Presque toujours, c'est dans les premières portions de gaz dégagées que se trouvent les produits chlorés. Après les 300 à 400 premiers centimètres cubes de gaz, d'ordinaire au moins, il ne passe plus trace de chlore, si ce n'est parfois à la fin, quand on chauffe plus fortement. Dans une expérience, l'on fit à ce sujet trois essais consécutifs. Au premier, les 300 centimètres cubes de gaz qui se dégagèrent d'abord ayant fait bleuir le liquide du premier laveur, l'on remplaça ce laveur par un autre B, où barbota le gaz qui continua de se dégager (environ 2100 centimètres cubes) pendant le reste de l'essai, et le réactif resta incolore. Ce laveur B fut mis en réserve. Au deuxième, puis au troisième essai, les 300 à 400 premiers centimètres cubes de gaz suffirent encore à bleuir le liquide d'un premier laveur; on lui substitua alors le laveur B mis en réserve, et celui-ci resta tout à fait incolore, bien qu'il eût été traversé par plus de six litres d'oxygène. Comme complément de l'expérience, l'on y fit barboter le gaz provenant d'une quatrième opération, et les premières portions de gaz y produisirent la coloration bleue. Il résulte donc de là que le produit chloré est dû à l'action sur le chlorate d'une petite quantité de matières étrangères qui s'y trouvent mélangées et sont bientôt détruites. Alors la décomposition du chlorate devient régulière et l'oxygène se dégage pur.

Vauquelin avait remarqué que certains chlorates au moins émettent du chlore et même de l'oxyde de chlore quand on les décompose par la chaleur (*Ann. de chim.*, XCIV). Thénard, qui relate ce fait (*Chim.*, 1834, t. 3, p. 288), se demande si « les chlorates qu'a éprouvés M. Vauquelin ne contenaient pas un excès d'acide ou des chlorites. Je le crois, » dit-il. M. Dumas, on l'a vu ci-dessus, attribue aussi à la présence des chlorures

de potasse l'émission de chlore. Cependant, le chlorate ordinaire, celui dont je me suis servi du moins, ne rougit ni ne décolore le tournesol et est sans action sur le réactif amido-ioduré. Il ne contient donc ni chlore ni acide libres. On a vu d'ailleurs que les quantités de chlore émises ont été fort inégales. Cela donne lieu de penser que les doses de 12 grammes mises en expérience contenaient les unes plus, les autres moins, d'impuretés accidentelles. Les impuretés seraient, au contraire, réparties uniformément dans toute la provision de chlorate, si elles provenaient du mode de fabrication, et les résultats des expériences eussent été peu différents. De plus, en admettant que le chlorate contînt primitivement du chlore ou un acide chloré libres, ces corps seraient expulsés pendant la fusion du chlorate, de sorte qu'en produisant de l'oxygène avec du chlorate préalablement fondu l'oxygène devrait être pur. Cependant, ce chlorate a encore émis du chlore, et, dans un cas, une quantité relativement très grande. Je suis donc porté à penser que ces impuretés accidentelles ne sont autre chose que des poussières minérales de diverse nature, siliceuses, argileuses, sulfurées, sulfates métalliques, etc., ainsi que ces effilures de bois, filaments divers, poils, papier, et autres débris organiques apportés par les poussières de l'air ou quelque accident. Ils manquent rarement dans le chlorate, et ce sont eux qui, par leur combustion, produisent ces vives étincelles que chacun a remarquées dans la préparation de l'oxygène.

Voici quelques faits à l'appui de cette opinion :

1° Le chlorate qu'on laisse exposé plus ou moins longtemps, dix, quinze jours, etc., sur des assiettes, aux poussières du laboratoire, émet bien plus de chlore que le même chlorate que l'on a conservé dans des flacons fermés, à l'abri des poussières.

Ainsi : Chlorate poussiéreux.	16 — 13 — 10 — 2 1/2	divisions
Chlorate préservé.	2 1/2 — 2 1/2 — 1 — 1	d'hyposulfite.

2° Si, dans un tube à essai muni d'un tube abducteur plongeant dans la liqueur amido-iodurée, l'on fond 0 gr. 50 à 1 gramme seulement de chlorate mêlé avec une petite pincée de charbon de sucre bien calciné, ou avec un peu de poussière recueillie sur un meuble, il se fait une vive déflagration et le tube se remplit d'épaisses fumées au contact desquelles le réactif devient bleu ou violet au moins, tandis que si l'on opère avec du chlorate seul, le réactif reste incolore ou à peine coloré. De même, en ajoutant à 1 gramme de chlorate quelques centigrammes de schiste, granit, argile, kaolin, finement pulvérisés, substances qui existent généralement dans les poussières soulevées du sol, la liqueur amido-iodurée prend une couleur bleue plus ou moins intense. Le même effet se produit, mais d'une manière encore plus marquée, quand on opère avec des sulfates métalliques déshydratés par une calcination incomplète, tels que sulfates d'alumine, fer, zinc, cuivre, plomb.

Le plâtre m'a paru sans action.

Les sulfures métalliques agissent comme les sulfates et produisent en plus une violente déflagration.

Comment agissent ces diverses substances dans la production du chlore? Les sulfures métalliques se changent en sulfates. Les sulfates, sans doute, produisent, par voie de double échange, un chlorate métallique qui se décompose lui-même en donnant un oxyde métallique et un composé chloré qui, par l'action de la chaleur, se résout finalement en chlore et oxygène. Les matières silicatées et alumineuses se comportent comme un sulfate. Quant aux matières carbonées, si elles n'agissent que par leur carbone et non par les particules minérales qu'elles peuvent contenir, il faut admettre que la violente déflagration à laquelle elles donnent lieu a pour effet de mettre aussi du chlore en liberté. Mais le chlorure de potassium lui-même, en présence de sulfates métalliques, de matières alumineuses et silicatées, d'un peu de vapeur d'eau, ne peut-il, dans cette atmosphère oxydante, émettre une trace d'acide chlorhydrique, qui, en réagissant sur le chlorate, donnerait du chlore?

L'on comprendra, d'après tous ces faits, pourquoi la quantité de chlore produite est si variable. Elle dépend surtout de la nature et de la proportion des impuretés acciden-

telles que contient le chlorate. Comme ces diverses substances n'agissent pas sur le chlorate avec la même facilité, la température à laquelle elles se trouvent portées n'est pas sans influence sur le résultat. Ainsi, vers la fin de l'opération, lorsque le matras ne contient plus guère que du perchlorate et du chlorure, il faut chauffer fortement, presque au rouge, pour obtenir le reste de l'oxygène. Parfois alors, le chlore, qui avait cessé de se produire, réapparaît. Cela ne tient-il pas à ce que les poussières quartzeuses, les silicates du verre eux-mêmes, qui sont restés inactifs tant que la température était insuffisante, se mettent à réagir sur le chlorate? Ce qu'il y a de certain, c'est que les matras de verre sont dépolis et corrodés; aussi ne peuvent-ils guère servir à plusieurs opérations.

J'ai fait quelques expériences avec du chlorate fondu préalablement dans une capsule de platine, ou même ayant déjà perdu un peu d'oxygène. Les poussières organiques ont été ainsi détruites. Mais cela n'a pas supprimé tout dégagement de chlore; il s'est même parfois produit des écarts surprenants, ainsi qu'on peut le voir au tableau ci-dessus. L'on y voit aussi que l'on réussit mieux à l'empêcher en opérant avec du chlorate cristallisé dans une liqueur rendue alcaline par une solution de potasse. La trace d'alcali restée sur le chlorate a suffi pour fixer à l'état de chlorure les produits chlorés qui auraient pu prendre naissance.

Dans plusieurs expériences, j'ai remplacé la liqueur amido-iodurée par de la teinture de tournesol très étendue. Elle n'a pas rougi et ne s'est pas décolorée d'une manière bien évidente. Une dissolution sulfurique d'indigo très faible ne m'a pas paru non plus se décolorer; cela tient sans doute à ce que le chlore était en trop petite quantité: car, dans d'autres circonstances où le chlore est abondant, par exemple avec le mélange de chlorate et de manganèse, l'indigo est décoloré.

Quant à ce brouillard qui apparaît presque toujours dans l'oxygène obtenu avec le chlorate seul, et surtout mélangé avec d'autres substances, il en sera question plus tard.

Les 12 grammes de chlorate chauffé seul dans un matras n'ont jamais fourni le rendement théorique d'oxygène, c'est-à-dire 3 lit. 285 de gaz sec à 0° et 760. Je n'ai obtenu au maximum que 2 lit. 900. Bien souvent même, avant d'avoir fourni cette quantité, le matras était ramolli et prêt à se trouer. C'est pourquoi la plupart des expériences ont été arrêtées après que l'on avait recueilli 2,500 à 2,700 centimètres cubes de gaz. L'opération durait de 17 à 30 minutes. Le dégagement est régulier, et, si fort que l'on chauffe, je n'ai jamais vu ces rafales qui se produisent quand on fait intervenir le manganèse.

III. — Chlorate mélangé de bioxyde de manganèse.

Le bioxyde de manganèse MnO^2 est un produit naturel qui contient en quantité variable : du sable, de l'argile, des carbonates terreux, et, ainsi que l'a constaté M. Boussingault, 1 à 2 millièmes d'acide nitrique, dont la formation est due à l'oxydation de l'ammoniaque, ou même de l'azote des matières organiques, par le bioxyde de manganèse. On le réduit en poudre fine; mais avant de le mêler au chlorate, il est bon de le calciner, et cela dans le but : 1° de détruire les particules organiques, bois, papier, paille, etc., dont il n'est pas toujours exempt, mais qui passent souvent inaperçues. Elles seraient la cause de déflagrations quelquefois dangereuses; 2° de détruire les hydrates de manganèse et des autres substances, hydrates qui fourniraient, au cours de la préparation de l'oxygène, des gouttelettes d'eau qui pourraient faire casser le ballon; 3° de décomposer les carbonates terreux qui seraient une cause d'impureté pour l'oxygène, si, comme à l'exemple de plusieurs chimistes, l'on mêle au chlorate une grande quantité de manganèse; 4° enfin d'expulser les traces d'acide nitrique qui, réagissant sur le chlorate, provoqueraient la formation de produits chlorés. Et, en effet, si, dans une cornue de terre, l'on décompose par la chaleur 100 à 150 grammes de bioxyde de manganèse en poudre, et si l'on reçoit le gaz oxygène dans un flacon plein d'air, comme on fait pour le chlore, on y constate parfois une apparence jaunâtre due à de l'hyponitride; le gaz rougit le tournesol et bleuit l'amido-iodure.

Il est donc prudent, comme on voit, d'opérer avec du manganèse calciné. La calcination le transforme, à la vérité, en oxyde salin Mn^3O^4. Mais celui-ci, quant à son action sur le chlorate, ne diffère pas du bioxyde.

J'ai opéré avec des mélanges contenant 0 gr. 10, 0 gr. 25, 0 gr. 50, 1 gramme, 3, 6, 9 et 12 grammes de manganèse calciné pour 12 grammes de chlorate; mais le chlorate ordinaire cristallisé étant capable, à cause des impuretés accidentelles qu'il contient, de dégager à lui seul des produits chlorés en quantité parfois assez grande, j'ai pris du chlorate fondu et ayant perdu environ 1/12 de son oxygène ou 3 pour 100 de son poids. Le sel est ainsi débarrassé d'une bonne partie au moins des matières étrangères, et le chlore, s'il s'en produit en quantité notable, pourra avec raison être imputé à l'action du manganèse. Le chlorate était pulvérisé et les deux matières mélangées au mortier.

Or, il résulte des expériences qui ont été faites et qui sont présentées dans le tableau II que : 1° l'addition d'une quantité, même petite, de manganèse (0 gr. 10) augmente la quantité de chlore que produirait le chlorate seul; 2° que les quantités de chlore produites par une même dose de manganèse peuvent présenter des différences très grandes. Celles-ci proviennent de deux causes principales : d'abord la manière dont on applique la chaleur, d'où résulte la lenteur ou la rapidité de l'opération, les autres conditions des expériences restant semblables. Si l'on chauffe modérément, de manière qu'il ne se produise point de surchauffe en quelque point, ni d'incandescence, et que le dégagement du gaz soit régulier, sans rafales, ce à quoi l'on ne réussit pas toujours avec les doses moyennes et fortes de manganèse, l'opération peut durer 25 à 30 minutes, et même plus, et alors la quantité de chlore produite est petite; si, au contraire, on chauffe fortement, sans discontinuer, pour que l'opération soit aussi courte que possible, 5 à 6 minutes, le dégagement est tumultueux, il y a incandescence, et alors il se produit notablement plus de chlore. En second lieu, suivant la dose de manganèse employée, le mélange fond et devient à peu près homogène, tandis que, d'autres fois, il reste solide, pâteux, se boursoufle et devient caverneux, de sorte que le manganèse est inégalement réparti dans le chlorate.

Ajoutons que la provision de manganèse peut n'être pas bien homogène, que le mélange du manganèse et du chlorate est plus ou moins intime, etc., toutes causes qui font varier les résultats.

TABLEAU N° 2.

Chlorate fondu, 12 grammes. — Manganèse (MnO^2) calciné.

0 gr. 10.		0 gr. 25.		0 gr. 50.		1 gramme.		3 grammes.		6 grammes.		9 grammes.		12 grammes.	
H.	T.	H.	T.	H.	T.	H.	T.	H.	T.	H.	T.	H.	T.	H.	T.
	min.		min.		min.		min.		min.		min.		min.		min.
6	»	21	»	30	»	60	15	86	25	133	16	129	22	73	26
28	13	21	10	39	10	60	13	126	10	141	12	135	13	163	13
28	14	22	11	40	9	60	28	128	9	175	10	163	18	260	6
43	14	22	11	41	9	61	11	130	10	189	5	240	6		
		35	10	41	9	62	»	155	6	197	5	244	5		
		35	11	42	10	62	12	163	7						
		36	25	55	29	63	7								
		39	10	55	13	68	16								
		39	11	60	5	99	5								
		40	11												

NOTA. — Pour chaque dose de manganèse, la colonne H indique les nombres de divisions d'hyposulfite, et la colonne T, le temps, la durée en minutes de l'opération.

En comparant les expériences de courte durée, qui sont les plus comparables, parce que le dégagement gazeux est sans intermittence et la chaleur moins inégale, il en ressort nettement que les grandes doses de manganèse produisent plus de chlore que les petites.

Avec les doses faibles de manganèse 0 gr. 10 à 0 gr. 25, en chauffant aussi fort que possible, on n'accélère guère l'opération, qui exige de 10 à 15 minutes; mais il semble qu'une chaleur immodérée et continue augmente la quantité de chlore. Du reste, cette remarque a déjà été consignée en divers ouvrages : Wurtz, Engel (*Chim. medic.*), Regnauld (*Pharm.*).

J'ai fait aussi un grand nombre d'expériences avec le chlorate cristallisé ordinaire, non préalablement fondu, et tel qu'on l'emploie généralement pour la préparation de l'oxygène, bien que les chimistes prudents recommandent de n'employer que le chlorate fondu; sans le broyer davantage, on le mêlait aux mêmes doses de manganèse calciné que ci-dessus. Pour les mêmes doses de manganèse, le chlorate ordinaire a généralement produit plus de chlore que le chlorate fondu, et les écarts ont aussi été plus grands, ce qui provient sans doute des impuretés du chlorate. Le tableau suivant n° 3 relate pour chaque dose de manganèse le nombre d'essais effectués, les quantités maximum et minimum d'hyposulfite, la moyenne d'hyposulfite qui résulte des essais intermédiaires et la durée de l'opération. L'on y voit, qu'ici encore, les doses fortes de manganèse ont produit plus de chlore que les moindres, et une opération rapide plus qu'une opération lente.

TABLEAU N° 3.

Chlorate cristallisé ordinaire, 12 grammes. — Manganèse calciné.

NUMÉROS.	MnO^2.		HYPOSULFITE.	MINUTES.
			divisions.	
1.	0 gr. 10 (4 essais).....	1 maximum	37	20
		1 minimum	14	24
		Moyenne des 2 autres	29	18-21
2.	0 gr. 25 (6 essais).....	1 maximum	73	12
		1 minimum	23	38
		Moyenne des 4 autres	43	11-15
3.	0 gr. 50 (6 essais).....	1 Maximum	86	9
		1 minimum	46	15
		Moyenne des 4 autres	70	14-16
4.	1 gramme (14 essais)...	1 maximum	150	10
		1 minimum	34	83
		Moyenne des 12 autres	73	10-40
5.	3 grammes (13 essais) ..	1 maximum	190	16
		1 minimum	54	50
		Moyenne des 11 autres	127	7-21
6.	6 grammes (8 essais)...	1 maximum	190	17
		1 minimum	67	34
		Moyenne des 6 autres	132	7-17
7.	9 grammes (8 essais)...	1 maximum	212	11
		1 minimum	57	53
		Moyenne des 6 autres	136	5-35
8.	12 grammes (7 essais)..	1 Maximum	400	9
		1 Minimum	110	7
		Moyenne des 5 autres	148	9-21

Le manganèse non calciné a produit généralement plus de chlore que le même manganèse calciné. Voici les quantités d'hyposulfite pour six expériences, avec 1 gramme de manganèse non calciné :

151 — 168 — 171 — 190 — 195 — 198.

L'on voit donc, d'après ces faits, que si l'oxygène doit être employé pour inhalations, il est indispensable qu'on lui fasse traverser au moins deux flacons laveurs, contenant une dissolution de potasse, pour qu'il y laisse le chlore qui l'accompagne. Il est même prudent d'attendre, avant de le respirer, que le brouillard qui se forme presque toujours pendant la décomposition du chlorate mêlé de manganèse, brouillard que n'arrêtent point les lavages et que le gaz entraîne avec lui, soit entièrement tombé.

Quantité d'oxygène obtenue.

Dans soixante-quatorze expériences faites avec du manganèse mélangé en diverses proportions à 12 grammes de chlorate ordinaire, le gaz oxygène a été recueilli sur la cuve à eau depuis la première bulle dégagée et mesuré aussi exactement que possible; l'erreur ne dépasse guère 25 à 30 centimètres cubes. Les volumes ont été calculés secs à zéro et 760. 12 grammes de chlorate doivent fournir 4 gr. 696 d'oxygène ou 3 lit. 285 secs, à zéro et 760. L'on a rarement obtenu le rendement théorique, car pour communiquer aux parties centrales du mélange la chaleur suffisante pour le décomposer, il eût fallu chauffer le matras trop fortement.

Voici les volumes d'oxygène obtenus et les doses de manganèse correspondantes :

TABLEAU N° 4.

			Manganèse.
Maximum 3,261	centimètres cubes.	2 fois.	1 gramme à 12 grammes.
Puis 3,250	—	2 —	0 gr. 5 à 3 grammes.
3,250 à 3,201	—	16 —	0 gr. 5 à 12 grammes.
3,200 à 3,151	—	21 —	0 gr. 25 à 12 grammes.
3,150 à 3,101	—	13 —	0 gr. 25 à 12 grammes.
3,100 à 3,001	—	10 —	0 gr. 25 à 9 grammes.
3,000 à 2,901	—	6 —	0 gr. 25 à 3 grammes.
2,900 à 2,801	—	0 —	»
2,800 à 2,701	—	1 —	0 gr. 10.
2,700 à 2,601	—	1 —	0 gr. 10.
2,600 à 2,501	—	0 —	»
2,500 à 2,401	—	1 —	12 gr. 1.
2,400 à 2,301	—	0 —	»
2,300 à 2,201	—	1 —	12 grammes.
		74	

L'on voit par ce tableau que les doses de manganèse n'influent en rien sur le rendement en oxygène, puisque les grands comme les petits proviennent autant de doses fortes que de doses faibles de manganèse. Ce qui influe surtout, c'est le boursouflement du mélange. Lorsque celui-ci se boursoufle beaucoup, la chaleur ne peut atteindre la portion qui s'est éloignée de la paroi, et cette portion reste indécomposée.

Nous avons dit que la proportion de manganèse qu'il convient de mêler au chlorate est assez vague, puisque certains chimistes indiquent 1/8 seulement, et d'autres jusqu'à deux parties de manganèse pour une de chlorate, et beaucoup en mettent sans poids ni mesure, jusqu'à ce que le mélange soit devenu noir à leur gré.

Il m'a paru que cette dose de 1/8 est fort convenable. Avec elle, en effet, il suffit d'une chaleur modérée pour provoquer le dégagement du gaz qui s'effectue assez régulièrement, sans rafales trop violentes et sans production surabondante de chlore. Mais l'on obtient des résultats tout aussi bons en la réduisant à 1/12 et même 1/16, c'est-à-dire 1 gramme à 0 gr. 75 pour 12 grammes de chlorate. Des doses moindres, 0 gr. 25 et 0 gr. 10 n'ont pas grande efficacité, elles ne facilitent ni n'accélèrent beaucoup la production d'oxygène, et il faut chauffer fort.

Enfin, je n'ai point trouvé d'avantage à l'emploi des doses 1/4, 1/2, 3/4, 1 ; elles n'ont plutôt que des inconvénients, soit en provoquant de violentes rafales, soit en augmentant la masse du mélange sans profit, et, en tout cas, elles produisent plus de chlore.

En employant de grandes doses de manganèse, 1 à 2 parties pour 1 de chlorate, certains chimistes se proposent d'absorber le liquide provenant de la fusion du chlorate (Regnauld, *Pharmacie*). Van Mons et Léopold Deslandes ne se proposaient peut-être pas autre chose. D'autres, dans le même but, emploient du sable calciné (Frémy, *Guide du chimiste*). On se propose aussi un autre effet : c'est de cloisonner les particules de chlorate et d'empêcher l'incandescence et le dégagement tumultueux de gaz qui surviennent si aisément avec les doses moyennes, lorsqu'un point du mélange vient à être trop chauffé.

IV. — Essais avec l'oxyde brun de manganèse pur. Mn^3O^4.

Comme le manganèse ordinaire, même calciné, contient des substances étrangères telles que sable, silicates, matières argileuses, etc., capables de dégager du chlore en agissant sur le chlorate, il était indispensable, pour voir quelle part y prenait le manganèse lui-même, d'expérimenter avec du manganèse pur. C'est pourquoi j'ai fait plusieurs essais avec de l'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4 obtenu par la calcination du carbonate de manganèse artificiel et pur, en apparence du moins. J'ai en effet constaté qu'il ne contenait ni chlorure, ni sulfate. Or, sur onze essais avec des doses variant de 0 gr. 10 à 3 grammes, il y a toujours eu production abondante de chlore, dont la quantité a presque toujours dépassé le maximum de ce qu'aurait fourni le chlorate ordinaire seul.

Il faut donc en conclure que le manganèse provoque par lui-même la production de chlore, et que dans la préparation ordinaire de l'oxygène, où l'on opère avec du bioxyde de manganèse calciné ou non, le chlore provient de trois agents : le manganèse, qui est sans doute le plus efficace, les matières étrangères qu'il contient, les impuretés du chlorate.

Les résultats de ces onze expériences sont résumés dans le tableau n° 5 ci-joint :

TABLEAU N° 5.

Carbonate de manganèse artificiel calciné. — Mn^3O^4.

		Hyposulfite.	Mn^3O^4.	Temps.
11 essais..	1 maximum...........	103 divisions.	1 gramme.	15 minutes.
	1 minimum............	7 —	1 —	20 —
	9 (moyenne)...........	56 —	0.10-3 gr.	5-18 —

V. — Permanganate de potassium.

En opérant avec ce corps au lieu de bioxyde de manganèse, la proportion de chlore se trouve notablement diminuée.

TABLEAU N° 6.

		Hyposulfite.	Permanganate.	Temps.
7 essais...	1 maximum...........	35 divisions.	2 grammes.	9 minutes.
	1 minimum...........	2 —	0.5 —	16 —
	5 (moyenne)...........	5 —	0.25-1 —	10-15 —

La dose de 1/24 à 1/12 me semble très convenable ; le dégagement du gaz est assez rapide et s'accompagne aussi d'incandescence et de rafales comme avec le bioxyde de manganèse. On peut donc avantageusement substituer le permanganate cristallisé au bioxyde, au moins pour la préparation de quelques litres d'oxygène.

Le permanganate se décompose vers 240°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle où se décompose le chlorate chauffé seul ; il se produit du manganate vert MnO^4K^2, du bioxyde MnO^2 et de l'oxygène. Le chlorate se trouve donc bientôt en présence du bioxyde de manganèse produit, et sa décomposition s'effectue comme si l'on avait ajouté du bioxyde pur. Quant aux produits chlorés qui doivent prendre naissance, le manganate MnO^4K^2 leur fournit de l'alcali qui les fixe à l'état de chlorure de potassium en se transformant lui-même en MnO^2 et oxygène. Le résidu dans le matras contient du manganate vert, et, quand on le dissout dans l'eau, il se dépose de l'oxyde de manganèse brun ou noir.

Un mélange de carbonate de manganèse calciné et de chaux vive de marbre, ou mieux de chaux sodée, ajouté au chlorate, agit, on le conçoit aisément, à la façon du permanganate. L'alcali fixe les produits chlorés ; il ne s'en dégage que fort peu. En effet, dans trois essais faits avec carbonate de manganèse calciné 1 gramme et chaux sodée 0 gr. 5 à 1 gramme, il ne fallut que 9 — 6 — 2 divisions d'hyposulfite.

VI. — Sesquioxyde de fer artificiel.

De même que le manganèse, le sesquioxyde de fer artificiel facilite et accélère la décomposition du chlorate. Mais son action est bien plus irrégulière que celle du manganèse, car si certaines variétés d'oxyde de fer sont très actives, d'autres sont presque inertes. Celui que l'on obtient en calcinant le nitrate de fer, préparé lui-même avec des clous et de l'acide nitrique pur, est fort peu actif, s'il ne contient plus trace d'acide azotique; le dégagement d'oxygène ne va guère mieux que si l'on opérait avec du chlorate seul; il se dégage du reste peu de chlore (E).

TABLEAU N° 7.

Oxyde de fer.

		NATURE DE L'OXYDE.	DOSE.	HYPOSULFITE.	TEMPS.
			grammes.	divisions.	minutes.
A...	1.	Rouille de fil de fer calcinée	1.00	131	8
	2.		0.50	84	5
	3.		0.25	64	9
	4.	Rouille d'eau minérale	0.50	95	»
B...	1.	Hydrate ferrique précipité par ammoniaque	1.00	148	»
	2.		0.50	120	»
C...	1.	Hydrate ferrique, préparation inconnue	0.50	1	15
	2.		1.00	1	8
	3.		3.00	1	13
		Sous-carbonate ferrique (sur 8 essais) :			
D...	1.	1 maximum d'hyposulfite	1.00	15	8
	2.	1 minimum	1.00	2	10
	3.	Moyenne des 6 autres	0.25 à 1.00	12	12
E...	1.	Nitrate de fer calciné	0.10	15	»
	2.		0.50	22	»
	3.		0.50	27	»
	4.		1.00	37	»
F...	1.	Colcotar	0.50	1130	8
	2.	Le même recalciné	0.50	416	9
G...	1.	Sulfate ferreux déshydraté	0.10	1070	»

Au contraire, la rouille préparée en laissant séjourner du fil de fer dans des terrines d'eau, de même que les hydrates ferriques préparés en précipitant par l'ammoniaque

du perchlorure de fer et employés après calcination sont très actifs, mais ils dégagent du chlore assez abondamment (A-B).

Certain hydrate ferrique, dont j'ai eu occasion de me servir, était fort actif et cependant ne dégageait que des traces de chlore (C). Je ne sais comment il avait été préparé, mais je serais porté à penser qu'il avait été précipité au moyen du carbonate de soude et qu'il en contenait encore une trace. Celle-ci, sans doute, fixait le chlore.

Le sous-carbonate de fer a généralement bien réussi; il s'est montré actif et n'a dégagé qu'une quantité médiocre de chlore (D). Cela tient-il à un lavage incomplet qui aurait laissé un peu de carbonate de soude?

Le colcotar, qui d'ordinaire contient encore du sous-sulfate ferrique non décomposé, agit avec une énergie extrême à la dose de 0 gr. 50; il faut chauffer avec précaution, car il se produit de violentes rafales avec incandescence du mélange, et le dégagement de gaz se poursuit presque sans qu'il soit besoin de chauffer; il se produit beaucoup de fumées blanches et beaucoup de chlore. Dans une expérience, 0 gr. 50 de colcotar du commerce dégagèrent une quantité de chlore telle qu'il fallut environ 1150 divisions d'hyposulfite : ce colcotar était acide. Une certaine quantité de ce même colcotar, par une forte calcination, dégagea d'abondantes fumées et ne produisit plus ensuite qu'une quantité de chlore bien moindre (F) et l'opération fut bien moins tumultueuse. Cet oxyde, malgré cette calcination, était encore impur. L'on voit donc que l'activité exagérée du premier tenait à sa grande impureté. Le sulfate ferreux déshydraté agit, même à faible dose, avec une extrême énergie, et celle-ci, de même que pour le colcotar, provient du radical sulfurique. Il se produit encore une quantité de chlore énorme (G).

Quant aux doses d'oxyde de fer à employer, 1/24 d'hydrate de fer calciné m'a paru très convenable. On peut sans inconvénient doubler cette proportion et mêler 1 gramme d'oxyde à 12 grammes de chlorate. Cette dernière dose est préférable pour le sous-carbonate. Quant au colcotar, mieux vaut n'en pas faire usage.

Le manganèse et l'oxyde de fer qui ont servi à une première opération non seulement sont aptes à servir à plusieurs autres, et même indéfiniment, puisqu'on les retrouve dans le résidu tels qu'ils étaient avant l'opération, mais, bien plus, il semble que leur activité loin de s'user aille en augmentant. C'est ce que j'ai remarqué surtout avec de l'oxyde de fer (hydrate précipité par ammoniaque) qui servait à une troisième opération. Avec 0 gr. 50 à 1 gramme, le dégagement d'oxygène une fois commencé se continuait sans qu'il fût presque besoin de chauffer, et il survenait inopinément de violentes rafales.

Avec l'oxyde de fer comme avec l'oxyde de manganèse ayant déjà servi, le chlore continue de se produire. Cela démontre bien que le chlore est dû à une action de ces oxydes sur le chlorate et non aux impuretés qu'ils peuvent contenir, celles-ci devant être détruites au bout d'une ou deux opérations.

Voici un groupe de sept expériences faites avec une dose primitive de 4 grammes de manganèse ayant déjà servi antérieurement. C'est donc en réalité huit opérations qu'a effectuées ce manganèse. Comme par les lavages auxquels le résidu était soumis après chaque opération, pour en séparer le manganèse, il se perdait un peu de matière, la dose de manganèse allait diminuant, et, au septième essai, elle n'était plus que de 2 gr. 80.

1° 4 gr. 00	150 divisions.
2° 3 gr. 75	108 —
3° 3 gr. 52	120 —
4° 3 gr. 35	130 —
5° 3 gr. 21	144 —
6° 3 gr. 85	176 —
7° 2 gr. 80	160 —

VII. — Essais avec l'oxyde de cuivre.

Le tableau n° 8 ci-dessous donne le résultat d'essais faits avec de l'oxyde de cuivre de diverses sortes. Le chlorate avait été fondu préalablement.

L'oxyde de cuivre passe pour être extrêmement actif. Il m'a semblé cependant que s'il n'est pas impur, il est loin de posséder, au même degré que le manganèse ou le fer, la faculté d'accélérer et de faciliter la décomposition du chlorate. Ainsi, la tournure de cuivre grillée, à moins d'être finement pulvérisée et d'être ajoutée à la dose d'environ 2 grammes pour 12 grammes de chlorate, s'est montrée peu active; il faut chauffer fortement; l'oxyde reste au fond; le chlorate fondu surnage sans se mêler. La masse ne forme point cette expansion caverneuse qui se produit avec le manganèse et d'autres corps réellement actifs. L'opération ne marche guère mieux qu'avec le chlorate seul, et souvent il fallut l'interrompre, même après un médiocre rendement, crainte de fondre le matras.

TABLEAU N° 8.

Essais avec l'oxyde de cuivre.

		NATURE DE L'OXYDE.	DOSE.	HYPOSULFITE.	TEMPS.
			grammes.	divisions.	minutes.
A...	1.	Calcination du nitrate	3.0	73	19
	2.		1.0	30	20
	3.		0.5	34	15
B...	4.	Carbonate calciné	0.5	508	8
	5.	Le même purifié	0.5	12	13
C...	6.	Calcination du verdet	2.0	8	»
	7.		1.0	9	»
	8.		0.5	2	»
	9.		0.5	9	»
	10.		0.5	4	»
D...	11.	Tournure de cuivre grillée	1.0	2	»
	12.		1.0	7	»
E...	13.	Cuivre précipité et grillé	2.0	4	»
	14.		2.0	3	»

L'oxyde provenant de la combustion du verdet à l'air, ou de celle du métal précipité d'un sel cuivrique par le zinc, a plus d'activité. Cela tient peut-être à ce que leurs particules sont plus fines que celles de la tournure grillée, ou plutôt cela ne tiendrait-il pas à une trace de quelques matières étrangères? Cependant ils n'équivalent pas le manganèse à dose égale.

Ces trois variétés d'oxyde produisent peu de chlore.

Il n'en est plus ainsi quand on opère avec de l'oxyde ordinaire qui provient de la calcination plus ou moins complète du nitrate, ou bien avec celui que l'on obtient en calcinant le carbonate. L'opération est certainement assez rapide, mais il se dégage bien plus de chlore. La cause en est aux impuretés qu'ils contiennent, à un reste de sel non décomposé.

Le carbonate de cuivre délivré comme pur en droguerie a donné, par calcination, un oxyde qui, à la faible dose de 0 gr. 5, a produit une quantité énorme de chlore (expérience 4). Il contenait beaucoup de sous-chlorure ou oxychlorure insoluble dont on constatait la présence dans la solution nitrique du carbonate et qui se décomposait en d'épaisses fumées lorsqu'on calcinait vigoureusement l'oxyde. Ainsi purifié, ce

même oxyde ne produisait plus qu'une quantité de chlore extrêmement réduite (expérience 5).

L'oxyde provenant du nitrate avait été préalablement recalciné. Il a produit néanmoins une quantité de chlore notablement plus grande que les variétés d'oxyde C. D. E. On peut l'attribuer à la présence de traces de sous-sel.

Il me semble donc résulter de la comparaison de ces divers essais que la production de chlore est due principalement aux traces d'acides ou autres impuretés que peut contenir l'oxyde de cuivre et qui réagissent sur le chlorate. C'est par elles aussi que l'oxyde de cuivre facilite la décomposition du chlorate. Par lui-même, il semble à peu près inerte. Cela tient sans doute à ce que le cuivre n'a point tendance à former des acides, bien différent en cela du manganèse et même du fer.

VIII. — Substances diverses.

J'ai fait aussi des expériences avec diverses substances. Voici ce que j'ai remarqué :

1° Oxyde de cobalt. — Pur, c'est-à-dire exempt de sulfate et de chlorure, il est bien plus actif que le manganèse. 10 centigrammes pour 12 grammes de chlorate suffisent à donner un dégagement rapide d'oxygène s'accompagnant d'incandescence et même de rafales. La quantité de chlore produite a été modérée (12 à 15 div. d'hyposulfite).

2° L'oxyde de nickel se comporte à peu près comme celui de cobalt.

3° Les oxydes à fonction acide dégagent une grande quantité de chlore; tels sont : PbO^2 — SnO^2 — SiO^2 — Al^2O^3 — Cr^2O^3. L'oxyde vert de chrome se transforme en chromates, que leur couleur permet de constater.

4° Les sels acides dégagent aussi beaucoup de chlore, bichromate de potasse, sulfate de fer déshydraté, sulfate de cuivre, etc. De même aussi le sulfate de plomb. Toutes ces substances facilitent plus ou moins la décomposition du chlorate et comme le manganèse et l'oxyde de fer, du reste, font dégager d'épaisses fumées que n'arrête point l'eau de la cuve, et qui pénètrent dans les éprouvettes où l'on recueille l'oxygène.

5° La pierre ponce provoque aussi d'abondantes fumées et l'émission de chlore.

6° Le verre et le sable (quartz) sont inertes.

IX. — Conclusion.

Un fait important résulte de cette étude. Quelle que soit la substance active ajoutée au chlorate, il se produit du chlore, et d'ordinaire celui-ci se manifeste dès le début de l'opération, presque toujours avant qu'il se soit dégagé 1/4 ou 1/2 litre de gaz (pour 12 gr. de chlorate). Souvent il survient à l'occasion d'une rafale. C'est pendant le dégagement du premier litre d'oxygène qu'apparaît la majeure partie du chlore qui se produira. L'on en récolte aussi pendant le dégagement du deuxième et du troisième litre, mais très peu, dans le plus grand nombre des cas. Néanmoins, cela dépend beaucoup de la manière dont on applique la chaleur et dont on gouverne l'opération.

En résumé, toutes les substances qui facilitent la décomposition du chlorate doivent cette propriété à ce qu'elles agissent comme acides. Les unes, acides par nature, agissent ainsi par elles-mêmes; telles : sulfate de fer, sulfate de cuivre, bichromate de potasse, etc. D'autres, plus ou moins actives ou presque inertes, empruntent un surcroît d'activité à des substances étrangères acides ou acidifiables, telles : l'oxyde de cuivre, le colcotar, qui contiennent souvent des sous-sulfates, de l'oxychlorure. Enfin, certains oxydes chauffés avec le chlorate se suroxydent et fonctionnent alors comme acides; tels sont : les oxydes de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel. Mais ces suroxydes fort instables se décomposent, à peine formés, et émettent de l'oxygène qui se dégage. Revenus à leur état initial, ils se suroxydent de nouveau et exécutent le même cycle de réactions jusqu'à décomposition totale du chlorate.

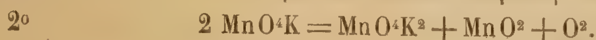
Tel est, d'après M. Jungfleisch, qui a fait la lumière sur ces réactions demeurées obscures et inexpliquées jusqu'à lui, le mode d'agir du manganèse et de ses congénères, et cette explication est fondée sur ce fait que si l'on chauffe avec du chlorate de l'oxyde vert de chrome, par exemple, il se forme des chromates jaune et rouge, en même temps que l'oxygène se dégage abondamment et par une chaleur très modérée. De même, avec une petite quantité de manganèse, il se forme du permanganate rose qui se trouve projeté à la voûte ou entraîné dans le col du matras par l'oxygène.

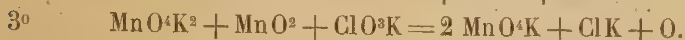
Mais s'il se produit du chromate, du ferrate ou du permanganate, il faut bien, puisque le chlorate n'est pas alcalin, que des composés chlorés, du chlore, soient expulsés. Conséquemment aussi, l'opération terminée, le résidu dans le matras doit avoir une réaction alcaline par suite de la décomposition du ferrate ou du permanganate : c'est en effet ce qui a lieu. Souvent aussi, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'eau au résidu, la dissolution prend une teinte verte due au manganate vert.

Réciproquement aussi, si l'on ajoute au chlorate des oxydes essentiellement basiques, tels que baryte, chaux, chaux sodée, magnésie, il n'y a point émission de chlore, mais la décomposition du chlorate ne devient ni plus facile, ni plus rapide que si l'on chauffait du chlorate seul.

D'après ces remarques, et si l'on considère en outre que dans la préparation de l'oxygène par le mélange de chlorate et de manganèse il y a toujours émission de chlore, que celui-ci commence à apparaître dès le début de l'opération, et que, dans les conditions ordinaires, la quantité de chlore émise est en réalité minime, puisque dans nos expériences avec 1 gramme de manganèse, elle n'atteint, en moyenne, guère plus de 5 milligrammes, soit environ 1 centim. cube 1/2 pour 3 litres de gaz, il me semble que l'on peut formuler les réactions qui se passent entre le chlorate et le manganèse de la manière suivante :

1° $ClO^3K + MnO^2 = MnO^4K + O + Cl.$


2° $2\ MnO^4K = MnO^4K^2 + MnO^2 + O^2.$


3° $MnO^4K^2 + MnO^2 + ClO^3K = 2\ MnO^4K + ClK + O.$

L'on voit que, dans la première phase, le manganèse s'oxyde. L'oxygène émis par le chlorate, au lieu de former du perchlorate, produit du permanganate MnO^4K; du chlore est mis en liberté et se dégage avec l'oxygène.

Dans une deuxième phase, le permanganate se décompose par l'action de la chaleur et donne du manganate MnO^4K^2, du bioxyde de manganèse et de l'oxygène.

Enfin dans une troisième phase, le manganate, le bioxyde de manganèse provenant de la deuxième phase et le chlorate réagissent de manière à reproduire du permanganate; il se forme de l'oxygène et du chlorure de potassium.

A partir de ce point, la deuxième et la troisième phase se reproduisent jusqu'à décomposition totale de cet îlot de chlorate qui parvient à subir le contact du manganèse.

D'après cette explication, la production de chlore est nécessaire; et, comme le même ensemble de réactions se répète en plusieurs points du mélange, l'on comprend que le chlore soit en quantité variable et qu'il puisse s'en dégager pendant tout le cours de l'opération. Or, tout cela est d'accord avec le résultat des expériences.

Remarquons enfin que ces réactions, telles qu'elles viennent d'être exposées, ne sont pas sans analogie avec celles qui, dans le procédé Tessié du Motay et Maréchal, produisent l'oxygène par l'action alternative de l'air et de la vapeur d'eau sur le manganèse et le manganate de soude.

MÉTHODES NOUVELLES OU PERFECTIONNÉES POUR DOSER LES CORPS ORGANIQUES A L'AIDE DE LEUR OXYDATION

PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Par M. JOHN-HENRY SMITH.

(*The Journal of the Society of chemical Industry*, avril 1887.)

DEUXIÈME PARTIE.

(*Suite et fin.*)

Oxydation par le peroxyde de manganèse en solutions acides.

Dans la première partie de mon travail (1), j'ai démontré (expérience n° 67) qu'aucune perte d'oxygène ne résulte de l'action de l'acide sulfurique étendu sur le peroxyde de manganèse, tant que le liquide ne contient pas de permanganate libre. Cette observation et le fait constaté plus haut, que le permanganate se réduit entièrement en peroxyde de manganèse par l'intermédiaire d'un sel manganeux, rendent relativement très facile la conception d'une méthode pour oxyder les corps organiques par le peroxyde de manganèse.

Nous avons vu (expérience n° 2) qu'il est possible de réduire le permanganate de potasse en peroxyde de manganèse dans une solution neutre, en n'employant que la quantité théorique de sulfate manganeux, suivant l'équation :

$$K^2Mn^2O^8 + 3\ MnSO^4 + 2\ H^2O = 5\ MnO^2 + K^2SO^4 + 2\ H^2SO^4.$$

Étant donné que la solution exige un échauffement prolongé pour se réduire complètement et que la présence d'un petit excès de sulfate manganeux n'exerce pas une action préjudiciable sur la marche de l'opération, il est préférable d'effectuer la réduction en une seule fois à l'aide d'un excès de sulfate manganeux. J'ai trouvé qu'un excès de 10 centimètres cubes de solution normale de sulfate manganeux (c'est-à-dire la quantité théorique nécessaire pour précipiter 10 centimètres cubes nKMnO⁴) suffit amplement pour réduire la dernière trace de permanganate en chauffant pendant deux minutes au bain-marie.

Quant à la force de la solution, j'ai trouvé qu'une solution normale double de sulfate manganeux répond le mieux aux exigences de l'opération. Cette solution est préparée en dissolvant 16 gr. 2 de sel anhydre dans de l'eau distillée et en portant le volume à un litre. La composition du sel employé doit être déterminée avec le plus grand soin, ce sel cristallisant avec différentes quantités d'eau. Celui employé dans mes expériences était à l'état de poudre et avait une composition correspondant à la formule $MnSO^4.H^2O$.

Pour effectuer la réduction, 50 centimètres cubes de solution normale double de permanganate de potasse ($2n KMnO^4$), placés dans un ballon de 500 centimètres cubes, sont additionnés de 25 centimètres cubes de solution de $2n MnSO^4$ préparée comme il vient d'être décrit. Après échauffement pendant une ou deux minutes au bain-marie, la solution devient incolore. On ajoute alors 10 centimètres cubes de $5n.SH^2O^4$ à la fois avec 50 centimètres cubes de solution organique normale, et le volume est mis à 250 centimètres cubes. On place le ballon sur un bec Bunsen et on fait bouillir doucement le contenu pendant une demi-heure, en augmentant la flamme vers la fin de l'opération. Par ce moyen, on assure une parfaite circulation dans le liquide au peroxyde de man-

(1) *Moniteur scientifique*, septembre 1887.

ganèse finement divisé. Bien que j'aie réussi à oxyder complètement l'acide oxalique sans avoir eu à favoriser la circulation du peroxyde de manganèse, cette circulation me paraît indispensable pour l'oxydation des corps moins oxydables que l'acide oxalique.

Quant à l'action de l'acide sulfurique, j'ai trouvé que, même à cet état de concentration, il ne détermine pas une perte d'oxygène par le peroxyde, si la solution est maintenue à l'ébullition.

Dans une expérience directe (nº 199), dans laquelle la solution a été mise en vive ébullition, une perte d'oxygène a été observée qui correspondait à 0 centim. cube 1 nKMnO^4, quantité qui ne dépasse pas les limites de l'erreur habituelle de l'expérience.

Après l'ébullition, la solution est diluée considérablement et filtrée, et le précipité lavé avec de l'eau distillée chaude. Il est bon de laver, avant de l'employer, le filtre avec une petite quantité d'acide sulfurique étendu chaud. Il n'est pas nécessaire de laver le précipité plus de deux fois. Si le lavage dure trop longtemps ou si l'eau est trop chaude, une portion de peroxyde de manganèse se dissout en rendant l'expérience inutile. Au cas où un lavage prolongé est nécessaire, l'eau employée doit être acidifiée.

Après le lavage, le précipité est introduit, à l'aide d'un filet d'eau, dans le ballon qu'il occupait primitivement et dissous, en même temps que les traces de MnO^2 qui adhèrent au filtre, dans une solution normale de sulfate ferreux. L'excès de sulfate est déterminé par dosage avec une solution de permanganate. Une solution normale de sulfate ferreux contenant l'équivalent de 2 nSH^{2}O^4 libre dissout bien le précipité.

La valeur du précipité obtenue en termes de KMnO^4, déduite de la quantité de permanganate primitivement ajoutée, donne l'équivalent du peroxyde de manganèse réduit par le corps organique essayé.

Dans des expériences avec l'acide oxalique, chauffé au bain-marie ou bouilli sur un bec Bunsen, les portions filtrées n'ont pas effectué une réduction ultérieure du permanganate de potasse qui y avait été ajouté, et, dans le dernier cas (expérience nº 200), le peroxyde réduit correspondait exactement à l'oxydation complète de l'acide.

Les portions filtrées peuvent être soumises à une oxydation ultérieure par le permanganate de potasse. Je recommande d'employer dans ce but 75 centimètres cubes 2nKMnO^4, en mettant le volume à 750 centimètres cubes et en chauffant pendant une heure. Avant d'ajouter la solution de FeSO^4, il faut neutraliser la portion filtrée avec 10 centimètres cubes 5nNaHO. La quantité de permanganate de potasse réduite par la portion filtrée correspondrait, en toute probabilité, à la différence entre la quantité totale réduite par le corps et celle équivalente au peroxyde réduit.

Il est possible qu'un corps très volatil peut résulter de l'oxydation par le peroxyde ou un corps incapable d'être oxydé par le permanganate, mais qui ne se produit pas par l'oxydation directe par celui-ci. Je ferai observer que ces cas, surtout le dernier, se produisent très rarement. Quoi qu'il en soit, une irrégularité de cette sorte peut être découverte facilement par l'oxydation de la portion filtrée.

Oxydation par le permanganate de potasse en solutions alcalines.

On éprouve de grandes difficultés à doser les quantités de permanganate de potasse réduites par des corps organiques en solutions alcalines. La méthode qui se présente le plus naturellement — l'addition d'un excès de sulfate ferreux acidifié, après l'accomplissement de l'oxydation et le dosage avec le permanganate de potasse, — ne peut pas être réalisée en pratique. Même quand l'oxydation ultérieure qui survient pendant que les liquides sont mélangés serait prévenue par l'*addition très lente* de la solution alcaline à un *très grand excès* de sulfate ferreux acidifié, il reste encore la probabilité de l'absorption d'une très grande quantité de permanganate pendant le dosage, en raison de la présence dans la solution d'une très grande quantité de sulfate manganeux, lequel, comme nous l'avons vu plus haut, accélère l'oxydation pendant le dosage direct. Cette source d'erreur devient encore plus sérieuse, si l'on prend en considération que l'acide oxalique, qui est très souvent le produit d'oxydation des corps organiques en solutions

alcalines, s'oxyde le plus facilement par le permanganate en solution acide. Je suis donc arrivé à la conclusion que la preuve la plus sûre de l'exactitude de la méthode à concevoir serait la non-réduction du permanganate par de l'acide oxalique pur. Bertholet affirme (1) que, dans les solutions alcalines, l'acide oxalique s'oxyde lentement en CO^2 et H^2O. Mais, comme on va le voir plus bas, ceci n'est pas exact : au moins cette oxydation ne va pas au point de devenir appréciable.

Afin de déterminer si la perte d'oxygène a lieu quand le permanganate de potasse est chauffé en solution alcaline, comme le prétend Jones (2), les expériences suivantes ont été faites :

50 centimètres cubes $nKMnO^4$ ont été additionnés de 50 centimètres cubes d'alcali normal, le volume a été mis à 250 centimètres cubes et le tout chauffé au bain-marie. Après l'échauffement, un excès de solution normale de sulfate ferreux a été ajouté et l'excédent titré avec $nKMnO^4$. Voici les résultats obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	201.	202.	203.	204.	205.
Alcali ajouté	KHO	K^2CO^3	KHO	K^2CO^3	$KHCO^3$
Durée de l'échauffement . . . heures.	1/2	3/4	3	3	3
Perte en centimètres cubes $nKMnO^4$	0.3	0.9	0.4	0.9	0.2

Ces expériences montrent que les alcalis contenaient des matières étrangères oxydables par le permangate, mais qu'aucune perte d'oxygène n'a eu lieu, attendu que, après trois heures d'échauffement, la perte était pratiquement la même qu'après une demi-heure. Pour confirmer la présence des matières étrangères dans les alcalis, 50 centimètres cubes de solution normale d'alcali ont été acidifiés et directement titrés avec $KMnO^4$ à une température s'approchant du point de l'ébullition. A d'autres portions d'alcali, on a ajouté un excès d'acide sulfurique (exempt de matière oxydable) et 50 centimètres cubes $nKMnO^4$, et chauffé la solution, mise à 250 centimètres cubes, pendant trois heures, au bain-marie. Les résultats suivants ont été obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	206.	207.	208.	209.	210.	211.	212.	213.	214.
Alcali ajouté	KHO	KHO	K^2CO^3	K^2CO^3.	$KHCO^3$.	—	KHO	K^2CO^3.	$KHCO^3$.
nH^2SO^4 ajouté . . . c. c.	100	100	100	100	100	50	100	100	100
$KMnO^4$ perdu . . . . c. c.	0 à froid.	0.25 à l'ébullition.	0.2 à froid.	0.25 à l'ébullition.	0 à l'ébullition.	0.7	1.25	1.65	0.8
	Dosage direct.								
$nKMnO^4$ perdu, déduction faite du résultat de l'expérience n° 211. c. c.	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	—	0.55	0.95	0.1

On voit, d'après ces résultats, que les alcalis contiennent assez de matière oxydable pour que la perte d'oxygène observée puisse y être attribuée. Comme cette matière n'est oxydée par dosage direct que très difficilement et partiellement, elle est probablement de nature organique et s'oxyde en acide oxalique par le permanganate en solution alcaline, attendu que les résultats obtenus dans les expériences nos 203 et 204 s'accordent avec ceux des expériences ci-dessus. Il est donc évident qu'à moins que la matière oxy-

(1) *Jahresberichte*, 1867, p. 334.
(2) *Journ. of the chem. Soc.*, 1878, p. 95.

dable contenue dans les alcalis ne soit déterminée et prise en considération, des erreurs considérables peuvent se glisser dans les résultats. Mais aucune erreur n'est à craindre provenant de la mise en liberté de l'oxygène dans les solutions alcalines.

D'autres échantillons d'alcalis ont donné les résultats suivants :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	215.	216.	217.	218.	219.
Alcali employé	$NaHO$	K^2CO^3	$KHCO^3$	$NaHO$	$NaHO$ $MnSO^4$
$n H^2SO^4$ ajouté . . . c. c.	125	125	125	0	
$n KMnO^4$ perdu, en tenant compte de l'erreur. c. c.	0.1	0.2	0.5	0.1	0,1

Il paraît donc qu'il existe une différence considérable entre la quantité de matière oxydable contenue dans différents échantillons d'alcalis. Il est probable que les alcalis sodiques sont plus purs que les alcalis potassiques. Dans l'expérience n° 218, la solution a été soumise à une vive ébullition, pendant une demi-heure, avec 50 centimètres cubes $nKMnO^4$; mais au bout de ce temps, la perte n'a pas été plus grande que celle due à la présence de la matière oxydable contenue dans la soude caustique. Le même résultat a été obtenu dans l'expérience n° 219, où la moitié de permanganate de potasse a été précipité à l'état de MnO^2 par l'addition de sulfate manganeux avant l'échauffement. Il en résulte que, dans les solutions alcalines, l'action réciproque de MnO^2 et de $KMnO^4$ ne produit aucune perte d'oxygène, comme ceci a lieu dans les solutions acides.

La méthode la plus simple suggérée par ces expériences pour déterminer l'oxydation ayant lieu dans les solutions alcalines consistait à filtrer la solution par un filtre d'asbeste après l'accomplissement de l'oxydation et à déterminer la quantité de peroxyde de manganèse restant sur le filtre après le lavage. Les expériences suivantes ont été instituées dans le double but de vérifier cette méthode et de constater s'il n'est pas possible de l'utiliser pour le dosage des sels manganeux.

Une solution de sulfate manganeux dont la force avait été déterminée au préalable, ou une solution formée par le dosage exact de l'acide oxalique acidifié, était ajoutée à une solution chaude de permanganate de potasse, rendue préalablement suffisamment alcaline pour qu'il restât, après l'addition du sulfate, 20 centimètres cubes de soude caustique à l'état libre. Après l'échauffement au bain-marie, le volume était mis à 500 centimètres cubes et le permanganate restant était déterminé dans une partie aliquote de la portion filtrée. Le peroxyde de manganèse resté sur le filtre après le lavage était aussi déterminé. La solution était filtrée par un filtre d'asbeste exempt de matière oxydable.

Voici les résultats obtenus :

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	220.	221.	222.
$n KMnO^4$ employé . . . c. c.	100	200	100
Addition	Acide oxalique titré.	$MnSO^4$	$MnSO^4$
Durée de l'échauffement . . . heures.	1/4	1/4	1/2
$n KMnO^4$ devant être réduit théoriquement . . . c. c.	16.55	22.25	22.25
$n KMnO^4$ réduit effectivement . . . c. c.	18.1	27.25	25.75
Tant pour 100 de $MnSO^4$ indiqué	109.3	122.5	115.7

Ces expériences montrent que la quantité de permanganate de potasse retenue par le précipité est tellement considérable qu'elle rend presque impossible d'utiliser cette méthode. Aucune perte d'oxygène ne devant avoir lieu, il est très difficile d'expliquer

le fait que le précipité contient une quantité d'oxygène qui excède à tel point celle calculée théoriquement. Il se peut que le permanganate soit retenu mécaniquement par le précipité, mais il me semble plus probable que, dans une solution alcaline, en présence du peroxyde de manganèse déjà formé, le permanganate de potasse subit une réduction ultérieure en peroxyde, comme ceci arrive dans les solutions acides; mais, au lieu de se perdre, l'oxygène mis en liberté forme une certaine quantité de peroxyde qui reste en solution. Les faits qui suivent peuvent être cités à l'appui de cette manière de voir.

Une solution acide de $KMnO^4$ peut être bouillie sur un feu nu sans aucun inconvénient. Une solution acide contenant du peroxyde, et ne contenant pas de permanganate libre, peut aussi être bouillie tranquillement. Mais une solution acide contenant à la fois du peroxyde de manganèse et du permanganate de potasse ne peut pas être soumise à l'ébullition, même au bain de sable, sans qu'il ne se produise pas une violente agitation du liquide. De même, le peroxyde et le permanganate en solution alcaline peuvent être bouillis séparément avec une parfaite sécurité; mais quand ils se trouvent ensemble, la même agitation du liquide a lieu. Dans la première partie de mon travail, j'ai eu l'occasion de traiter de l'action chimique qui se produit dans les solutions acides, — action chimique en vertu de laquelle une mise en liberté de l'oxygène a lieu, et le permanganate se réduit en peroxyde. N'est-il pas très probable que cette action est la cause déterminante du phénomène décrit plus haut qui se produit également dans les solutions acides et alcalines, et que, dans le dernier cas, l'oxygène, au lieu d'être mis en liberté, reste en solution à l'état de peroxyde?

N'ayant pas réussi à établir une méthode de dosage basée sur la filtration, j'ai conçu l'idée de précipiter par le sulfate manganeux la totalité de permanganate libre restant après l'accomplissement de l'oxydation, de filtrer la solution alcaline, et, après avoir lavé le précipité, de le dissoudre dans du sulfate ferreux et de le titrer avec du permanganate. La différence entre la quantité de permanganate équivalente au précipité et celle primitivement ajoutée donnerait la mesure de l'oxygène absorbé par le corps examiné.

En ce qui touche le milieu filtrant, j'étais bien désireux d'en finir avec l'emploi de l'asbeste, principalement en raison du long espace de temps que les solutions mettent à passer par un filtre préparé avec ce corps. D'autre part, la filtration par du papier est très expéditive et répond au but proposé, surtout parce que le précipité contient une certaine quantité de MnO susceptible d'oxydation.

Les expériences suivantes offrent un certain intérêt, en tant qu'elles montrent l'effet produit par le permanganate de potasse et les alcalis sur le papier à filtrer, et les conditions dans lesquelles celui-ci peut être employé. Dans les six premières expériences, la solution employée contenait 50 centimètres cubes de solution normale de permanganate de potasse, neutre ou additionnée de 50 centimètres cubes nH^2SO^4 ou KHO. Le volume total de la solution était de 250 centimètres cubes dans chaque cas et la solution était filtrée soit à froid, soit chauffée pendant une demi-heure au bain-marie avec un filtre anglais de 7 pouces 1/2. Voici les résultats obtenus, qui ne sont comparables que très approximativement, vu que les solutions acides ne contenaient pas de phosphate et de sulfate ferrique, et les autres solutions étaient traitées par un excès de sulfate ferreux immédiatement après l'oxydation.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	223.	224.	225.	226.	227.	228.
État de la solution	Acide.	Alcalin.	Neutre.	Acide.	Alcalin.	Neutre.
Mode de traitement	Filtré à froid.			Chauffé au bain-marie.		
$nKMnO^4$ absorbé ... c. c.	1.55	5.25	0.5	32.75	43.75	17.75

On voit que, dans les expériences n^os 226 et 227, la réduction en MnO^2 a été complète. Il est à noter la grande oxydation dans les solutions alcalines due à l'action dissolvante de l'alcali sur la substance du filtre.

Pour déterminer l'action des alcalis seuls sur les filtres, la série suivante d'expériences a été entreprise. Dans chaque cas, la solution, mise à 300 centimètres cubes, était filtrée trois ou quatre fois à la température de 80° à 90° C. par un filtre anglais de 7 pouces 1/2. Les solutions étaient ensuite acidifiées et la matière organique dissoute était soit entièrement oxydée par un excès de permanganate, comme d'ordinaire, soit titrée directement à la température de l'ébullition.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	229.	230.	231.	232.	233.	234.
Alcali normal employé. c. c.	100 KHO.	100 K^2CO^3.	100 $KHCO^3$.	50 KHO.	50 K^2CO^3.	50 $KHCO^3$.
Mode de détermination.....	Avec un excès de $KMnO^4$.			Par dosage direct.		
n $KMnO^4$ absorbé, correction faite de la matière oxydable contenue dans les alcalis. .... c. c.	3.4	2.0	1.1	0.1	0.15	0.1

Ces expériences montrent que les portions filtrées peuvent être utilisées pour le dosage direct sans qu'il en résulte une erreur sérieuse; mais l'erreur est trop considérable pour permettre leur oxydation directe avec un excès de permanganate. Comme de raison, l'action dissolvante est plus grande dans le cas de KHO que dans celui de $KHCO^3$.

Les expériences de la prochaine série montrent l'influence de la qualité des filtres. On faisait passer 100 c. c. n NaHO deux ou trois fois par un filtre à une température s'approchant du point de l'ébullition. Après le traitement, la solution était acidifiée et additionnée d'une solution de $FePO^4$ et de $KMnO^4$, comme d'ordinaire. La solution était mise à 250 centimètres cubes et chauffée pendant une demi-heure. Les filtres mesuraient tous 5 pouces et demi de diamètre. Les trois dernières expériences montrent l'effet d'un second traitement des mêmes filtres, exactement pareil au premier.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	235.	236.	237.	238.	239.	240.
Filtres.	Anglais.	Suédois.	Schleicher lavé.	Anglais.	Suédois.	Schleicher lavé.
n $KMnO^4$ absorbé par la matière organique dissoute..................... c. c.	»	»	»	»	»	»

Il résulte de ces expériences que, dans la méthode examinée, les portions filtrées pourraient être soumises à l'oxydation subséquente en solution acide par un excès de permanganate, si des papiers à filtrer étaient employés lavés au préalable avec une solution bouillante d'alcali.

Il va sans dire que l'action de l'alcali sur le filtre ne s'arrête pas absolument avec ce traitement préliminaire : ce ne sont que les portions superficielles ou plus facilement oxydables des filtres qui sont ainsi enlevées. L'expérience suivante (n° 241) montre que la dissolution du filtre par l'alcali ne discontinue pas.

Six filtres lavés de Schleicher, de 5 pouces et demi de diamètre, ont été bouillis avec 100 centimètres cubes n NaHO pendant une demi-heure. La solution a été neutralisée ensuite, filtrée et additionnée d'un excès de permanganate, en même temps que de 20 cen-

timètres cubes de solution acidifiée de $FePO^4$. Après une heure d'échauffement, la solution a absorbé 128,28 centimètres cubes $n\,KMnO^4$. Après un deuxième traitement, exactement pareil, des filtres préalablement bien lavés, la solution a absorbé 129,4 centimètres cubes $n\,KMnO^4$; après un troisième traitement 72 centimètres cubes en ont été absorbés. Il est intéressant à noter que l'acide oxalique ne constituait qu'une petite portion de la matière organique dissoute, la dernière solution obtenue n'ayant absorbé par le dosage direct dans une solution acide chaude que 12 centimètres cubes $n\,KMnO^4$, c'est-à-dire un sixième seulement de la quantité totale de permanganate exigée par la solution.

Les expériences nos 6 à 12, citées dans la première partie de ce travail, ont démontré que l'oxyde manganeux est continuellement oxydé par l'air atmosphérique en peroxyde de manganèse. Naturellement, l'oxydation diminue d'intensité à mesure que la quantité d'oxyde inférieur diminue et celle d'oxyde supérieur augmente. L'erreur due à cette oxydation est très peu considérable, à condition que l'excès de sulfate manganeux, ajouté pour précipiter la totalité de permanganate libre, sera aussi petit que possible et la filtration sera opérée très rapidement. J'ai cherché à supprimer totalement cette source d'erreur, et, bien que je n'aie pas réussi, je crois que mes expériences pourraient épargner à d'autres chimistes la peine de s'engager dans la même voie.

[L'auteur donne ici la description d'une longue série d'expériences (nos 242 à 294) que nous nous dispensons de traduire].

Il paraît donc que le seul moyen de diminuer l'oxydation de l'oxyde manganeux en peroxyde par l'air, est d'employer un excès aussi petit que possible de sulfate manganeux et d'obtenir la totalité de peroxyde à l'état de précipité, afin de protéger l'hydrate manganeux contre l'air atmosphérique. La difficulté pourrait bien être surmontée par l'emploi des appareils compliqués et coûteux pour filtrer dans une atmosphère exempte d'oxygène ; mais je tiens à éviter toute complication de cette sorte.

Quant à l'excès de sulfate manganeux à ajouter pour obtenir la parfaite décoloration de la solution, les nombres suivants représentent les résultats moyens obtenus en ajoutant avec le plus grand soin la solution de sel manganeux à une solution bouillante de permaganate. Le volume total de la solution était dans chaque cas de 250 centimètres cubes.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	295.	296.	297.	298.	299.	300.	301.	302.
Etat de la solution...	Neutre.	$50\,n\,H^2SO^4$	$50\,n\,NaHO$	$11\,n\,NaHO$	$50\,n\,NaHO + ZnSO^4$	$50\,n\,NaHO$	$50\,n\,K^2CO^3$	$50\,n\,K^2CO^3$
$n\,KMnO^4$ employé, c.c.	50	50	50	100	100	100	100	100
Excès de $MnSO^4$ exigé, pour 100.........	4	8 à 10	8 à 10	7 à 8	8 à 10	8.5	7 à 8	7 à 8

On voit que l'excès de sulfate manganeux se trouve en rapport avec la quantité de permanganate précipitée. Comme nous l'avons déjà constaté (exp. n° 2), les solutions neutres exigent un excès moins grand de $MnSO^4$ que les solutions acides ou alcalines. Mais, si à une solution neutre, une quantité suffisante d'alcali est ajoutée pour neutraliser l'acide sulfurique mis en liberté par la précipitation, comme dans l'expérience n° 298, l'excès exigé n'est pas beaucoup inférieur à celui exigé par les solutions fortement alcalines. En employant les carbonates, l'excès exigé se trouve aussi quelque peu réduit. Aucun avantage ne résulte de l'addition de $ZnSO^4$ aux solutions alcalines. Dans l'expérience n° 300, dans laquelle une quantité de $ZnSO^4$, équivalente à la totalité de manganèse précipitée, a été ajoutée avant l'addition de $MnSO^4$, la même quantité de ce dernier a été exigée que dans une expérience parallèle sans addition de $ZnSO^4$.

Dans les expériences qui suivent, le sulfate manganeux était ajouté très graduellement et la solution bien agitée après chaque addition, de façon à ce que le minimum de sel fût employé. La quantité de $KMnO^4$ était augmentée de 50 centimètres cubes à 100 centimètres cubes.

NUMÉRO de l'expérience.	DURÉE de l'échauffement.	ALCALI employé.	OXALATE faisant défaut dans la portion filtrée	GAIN ou perte totale.	REMARQUES.
			= cent. cubes $n KMnO^4$.		
	Heures.				
303	1/2	$NaHO$.	0.05	0.1 perte.	Il n'a été ajouté que 50 centimètres cubes $KMnO^4$, 50 centimètres cubes d'acide oxalique et une quantité de $KHCO^3$ suffisante pour former le K^2CO^3.
304	1/2	$NaHO$.	0.3	0	Même quantité de $KHCO^3$.
305	1	$100 n NaHO$.	0.5	0	Sans addition subséquente d'alcali.
306	1/2	$100 n NaHo$.	0	0.15 gain.	Le précipité a été lavé pendant un temps plus prolongé, sans addition subséquente d'alcali.
307	1/2	K^2CO^3.	2.2	0	Sans addition subséquente d'alcali.
308	1/2	K^2CO^3.	0.6	0.1 perte.	50 centimètres cubes $n K^2CO^3$ ont été ajoutés après la précipitation.
309	1	$100 n K^2CO^3$.	0.6	0.2 perte.	Sans addition subséquente d'alcali.
310	1/2	$100 n K^2CO^3$.	0.7	0.4 perte.	Sans addition subséquente d'alcali.
311	1	$KHCO^3$.	1.7	0.4 gain.	100 centimètres cubes $n NaHO$ ont été ajoutés après la précipitation.

On remarque que l'emploi d'une plus grande quantité de permanganate a pour résultat la rétention d'une plus grande proportion d'oxalate par le précipité, ce qui se manifeste surtout dans les cas où les carbonates ont été employés. On peut y remédier jusqu'à un certain point en augmentant la quantité d'alcali libre dont la présence augmente la tendance du précipité à s'oxyder.

En examinant les résultats de ces expériences avec des solutions alcalines, il devient évident que l'alcali caustique se trouve être le mieux approprié à l'oxydation en question. L'avantage qu'offre le carbonate acide, grâce à l'immunité du précipité formé dans ces conditions contre l'oxydation atmosphérique pendant la filtration, est presque contrebalancé par le fait que ce précipité retient une quantité considérable d'acide oxalique. En outre, il est encore très probable que le précipité retiendrait de la même manière d'autres sels organiques. Il est vrai que l'oxalate peut être entièrement dissous et séparé du précipité. Mais, en opérant cette dissolution, on se prive du seul avantage que présente l'emploi de l'alcali à l'état de carbonate acide. Je suis porté à croire que la totalité de produits de l'oxydation en solution alcaline ne s'obtient pas en présence du carbonate acide, vu que celui-ci formerait probablement une solution neutre.

C'est donc l'alcali caustique qui est le mieux approprié à l'usage pratique. Mais, avant de traiter de la méthode pour s'en servir, je vais considérer les conditions générales ayant lieu pendant l'opération.

Lorsque 100 centimètres cubes $n KMnO^4$ sont employés et que l'oxydation du corps ne se produit pas, il est évident que le meilleur mode d'opération devrait être analogue à celui adopté dans les expériences n^os 305 ou 306, au moins est-ce le cas quand il est à craindre une précipitation partielle du corps organique avec le peroxyde de manganèse. On trouve qu'une quantité suffisante de peroxyde est présente pour protéger contre l'oxydation atmosphérique l'oxyde manganeux qui l'accompagne. Mais, si l'oxydation du corps organique a lieu, la quantité totale de MnO^2 après la précipitation serait moins grande que dans le cas précédent. En même temps, il y aurait une moindre quantité de corps organique ou de produits d'oxydation à précipiter. Si, dans ce cas, l'alcali

caustique était laissé à l'état libre, il en résulterait un gain considérable d'oxygène ; mais, en ajoutant une quantité de carbonate acide suffisante pour former le carbonate normal, l'erreur devient négligeable. L'erreur qui résulte de l'emploi de cette méthode en présence d'une plus grande quantité de peroxyde et d'oxalate, comme dans l'expérience 304, est encore moins considérable que celle résultant de l'emploi de l'alcali libre seul en présence d'une quantité de peroxyde moins grande. Il semble, par conséquent, que la méthode générale doit consister à augmenter la quantité d'alcali caustique normal à 75 centimètres cubes et à la convertir en carbonate normal après l'achèvement de l'oxydation. Par ce moyen, l'erreur observée dans l'expérience n° 304 se trouverait réduite.

L'augmentation de la quantité d'alcali exerce encore une influence favorable dans ce sens que plusieurs corps, comme le glycérol, ne s'oxydent que très difficilement dans leur totalité, à moins qu'un grand excès d'alcali ne soit présent.

L'addition de la solution de sulfate manganeux a une très grande importance. Il faut l'ajouter lentement, en agitant le liquide après chaque addition. Par la transparence de la solution, on juge si l'oxydation touche à la fin, et, dans ce cas, il ne faut ajouter à la fois que 1/2 ou 1/4 centimètre cube de double solution normale de sulfate manganeux, jusqu'à ce que la solution soit devenue parfaitement incolore. Le contenu du ballon doit être dilué considérablement et abandonné au repos avant d'être filtré. De cette façon, le précipité n'exigera pas beaucoup de lavage.

Il est bon de soumettre la portion filtrée au dosage direct, après l'avoir acidifiée avec de l'acide sulfurique et chauffée à une température qui s'approche de l'ébullition. Si le corps employé n'est pas susceptible de dosage direct, tandis que la portion filtrée l'est, la formation de l'acide oxalique est très probable ; mais, si la portion filtrée n'est pas susceptible de dosage direct, l'acide oxalique ne peut pas être le produit d'oxydation. Si le corps employé et la portion filtrée sont tous les deux capables de dosage direct, la différence entre les quantités de permanganate réduites dans les deux cas constitue un facteur d'une grande importance.

Si la quantité de permanganate absorbée par la portion filtrée et celle réduite par le corps en solution alcaline n'équivalent pas à la totalité d'oxygène exigée pour l'oxydation complète du corps, l'oxydation en solution acide doit suivre l'oxydation en solution alcaline. Ceci est effectué en ajoutant la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la solution après l'achèvement de l'oxydation dans la solution alcaline. On ajoute alors 20 centimètres cubes 5 *n* $FePO^4$, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure et on traite comme il est décrit dans la première partie.

Oxydation par le peroxyde de manganèse en solutions alcalines.

Comme je l'ai indiqué plus haut, le peroxyde de manganèse se forme au cours de l'oxydation par le permanganate en solutions acides. Il est nécessaire de filtrer la solution, après qu'elle est devenue incolore, pour séparer l'excès de sulfate manganeux. Après avoir lavé une fois le précipité, on l'entraîne par un filet d'eau dans le ballon où il s'était primitivement formé, en gardant jusqu'à la fin de l'opération le filtre qui retient une certaine quantité de peroxyde. 15 centimètres cubes 5 *n* NaHO sont ensuite ajoutés au précipité, en même temps que 50 centimètres cubes de solution organique normale. Le volume est mis à 250 centimètres cubes, dans un ballon de 500 centimètres cubes, et le contenu est chauffé au bain-marie pendant une demi-heure, en agitant par intervalles. L'ébullition est très irrégulière si l'on chauffe directement sur un bec Bunsen. J'ai trouvé qu'une ébullition trop prolongée du peroxyde dans une solution alcaline ne détermine pas une perte d'oxygène. Après l'échauffement, la solution est considérablement diluée et filtrée, et le peroxyde reste déterminé comme il a été décrit plus haut. Il est évident que si une réduction considérable a lieu, une erreur peut se glisser dans le résultat obtenu, erreur due au gain d'oxygène par l'hydrate manganeux sur le filtre. Grâce à ce fait, et à l'impossibilité d'obtenir une meilleure circu-

lation du peroxyde dans la solution, la méthode en question ne fournit que des résultats approximatifs.

La portion filtrée doit être directement titrée, comme dans la méthode examinée précédemment. Si le permanganate de potasse ne produit pas d'oxydation dans une solution alcaline, il est presque inutile de soumettre le corps au traitement par le peroxyde.

Oxydation par le peroxyde de manganèse en solutions neutres.

Lorsque le peroxyde de manganèse, formé comme il a été décrit plus haut, est lavé jusqu'à ce qu'il soit devenu exempt d'acide libre, et qu'il est chauffé au bain-marie avec de l'acide oxalique exactement neutralisé au préalable, on trouve, après avoir filtré la solution, que l'acide oxalique a été jusqu'à un certain point oxydé. On pourrait supposer qu'on se trouve en présence d'une rétention partielle de l'oxalate par le précipité, et non pas d'une oxydation. Mais, en lavant le précipité avec de l'alcali dilué qui dissout l'oxalate précipité, on acquiert la certitude que le précipité ne contenait pas d'oxalate. Il est donc évident qu'en ajoutant de l'alcali au peroxyde précipité, on peut arriver à un point où l'oxydation de l'acide oxalique n'a plus lieu. J'ai trouvé que ce point correspond à la formation du composé $K^2Mn^5O^{11}$, suivant l'équation :

$$2\,K^2C^2O^4 + 11\,MnO^2 = 2\,K^2Mn^5O^{11} + MnC^2O^4 + 2\,CO^2.$$

On voit d'après cette équation que si MnO^2 et $K^2C^2O^4$ étaient ajoutés dans des proportions théoriques, nécessaires pour l'oxydation complète (dans une solution acide), un onzième de l'oxalate serait oxydé avant la formation complète de ce composé. Dans des expériences, dans lesquelles 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal exactement neutralisé étaient ajoutés au peroxyde obtenu avec 50 centimètres cubes $n\,KMnO^4$, 44,7 centimètres cubes étaient retrouvés dans la portion filtrée après lavage du précipité avec de l'alcali ; la perte survenue correspondait à peu près à l'oxydation d'un onzième de l'acide oxyalique total.

Cette équation nous apprend encore que la quantité d'alcali qu'il faut ajouter à la solution pour la rendre neutre vis-à-vis de l'acide oxalique constitue exactement un cinquième de la quantité exigée pour neutraliser la totalité d'acide oxalique que le peroxyde de manganèse est capable d'oxyder entièrement dans sa réduction en MnO. Etant donné que 1 centimètre cube d'acide oxalique normal (par rapport au permanganate de potasse) exige 0,18 centimètres cubes d'alcali normal pour être neutralisé, il est évident que le peroxyde de manganèse résultant de 1 centimètre cube $n\,KMnO^4$ exige un cinquième de cette quantité pour prévenir l'oxydation de l'oxalate. Il est mieux pourtant d'ajouter un léger excès d'alcali, une légère alcalinité de la solution étant moins dangereuse qu'une légère acidité.

Les expériences suivantes montrent que l'addition de 0,05 centimètres cubes n NaHO pour chaque centimètre cube de permanganate de potasse précipité, c'est-à-dire un excès de 50 pour 100 sur la quantité théorique, est presque suffisante.

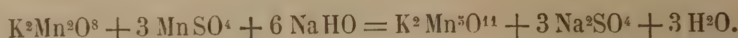
NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	312.	313.	314.
n NaHO ajouté .... c. c.	0	9	25
Acide oxalique normal faisant défaut dans le précipité .... c. c.	5.4	0.0	0
$n\,KMnO^4$ perdu par la précipitation .... c. c.	5.5	0.1	0.1

Je crois inutile de m'étendre sur cette méthode, toutes les particularités de celle-ci étant les mêmes que celles de l'oxydation par le peroxyde de manganèse en solutions

alcalines. Il est bon d'obtenir une parfaite circulation du peroxyde, en faisant bouillir la solution dans un ballon de 50 centimètres cubes, comme il a été recommandé pour l'oxydation en solutions acides.

Oxydation par le permanganate de potasse en solutions neutres.

Le mode d'opération est le même que dans le cas précédent, mais sans addition ultérieure d'alcali. Pour maintenir la solution à l'état neutre, il est nécessaire d'ajouter, pendant la précipitation par le sulfate manganeux, une quantité d'alcali suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique mis en liberté. D'après ce qui a été dit plus haut, sur l'oxydation par le peroxyde, il est évident que la quantité d'alcali à ajouter doit satisfaire à l'équation suivante :



$$K^2Mn^2O^8 + 3\,MnSO^4 + 6\,NaHO = K^2Mn^5O^{11} + 3\,Na^2SO^4 + 3\,H^2O.$$

Il est facile de calculer que 1 centimètre cube n KMnO⁴ exigerait 0,212 centimètres cubes n NaHO pour que la solution fût neutralisée après la précipitation. Dans ce cas aussi, il est préférable d'ajouter un léger excès sur la quantité théorique d'alcali. J'ai trouvé qu'une solution de NaHO normale à 1/4 donne de bons résultats. Chaque centimètre cube contient une quantité suffisante d'alcali (par un excès de 20 pour 100) pour neutraliser 1 centimètre cube de solution normale double de sulfate manganeux que j'emploie pour précipiter le liquide. Ces solutions étant ajoutées à la fois par petites et égales portions, le liquide reste à peu près neutre pendant toute la durée de l'opération.

Les expériences suivantes montrent les résultats obtenus par cette méthode avec 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal exactement neutralisé :

NUMÉRO de l'expérience.	n K Mn O⁴ ajouté.	DURÉE de l'échauffement.	ALCALI NORMAL ajouté avant ou après la précipitation.	ACIDE OXALIQUE normal faisant défaut dans la portion filtrée.	REMARQUES.
	c. c.	Heures.	c. c.	c. c.	
315	50	1	50 KHO.	1.7	Gain total d'oxygène = 2 c. c. 4.
316	50	1	100 KHO.	0.1	Gain total d'oxygène = 1 c. c. 2.
317	100	1/2	12 KHCO³.	22.4	—
318	100	1/2	12 K²CO³.	10.3	—
319	100	1/2	12 NaHO.	0.1	Gain total d'oxygène = 0 c. c. 1 [0 c. c. 9 d'acide oxalique faisant défaut dans la première portion filtrée (neutre)].

L'expérience n° 316 nous montre que la perte d'oxalate relevée dans la portion filtrée dans l'exp. n° 315 est due, non pas à l'oxydation, mais plutôt à la précipitation, attendu que l'oxalate retenu par le précipité peut être séparé, en augmentant la portion d'alcali. Ces deux expériences ont montré un gain considérable d'oxygène, grâce à l'addition d'un grand excès de sulfate manganeux (25 pour 100). Dans les trois dernières expériences, une quantité d'alcali a été ajoutée un peu supérieure à celle nécessaire pour maintenir la solution à l'état neutre. Il est remarquable que le carbonate acide semble ne pas être capable de saturer l'acide sulfurique mis en liberté et que le carbonate normal ne le sature que partiellement. D'autre part, l'alcali caustique est parfaitement efficace. Dans l'expérience n° 319, toutes les conditions nécessaires ont été remplies. Après échauffement, la solution a été précipitée par MnSO⁴ ajouté en même temps que l'alcali. La solution a été diluée, abandonnée au repos et filtrée. Après être légèrement lavé à l'eau distillée, le précipité a été introduit dans le ballon dont il provenait. 150 centimètres cubes n K²CO³ ont été ajoutés, la solution a été chauffée au bain-marie

et encore une fois filtrée. Dans la première portion filtrée, il manquait 0,9 centimètre cube d'acide oxalique normal; mais cette quantité a été à peu près entièrement recouvrée après le traitement du précipité par l'alcali.

J'ai arrangé en un seul tableau, que je donne ci-après (page 1174), toutes les méthodes d'analyse que je viens de discuter, ainsi que la composition des solutions employées. Il est très probable que les détails de ce schéma exigeront d'être modifiés, mais les traits généraux en resteront.

APPENDICE A L'OXYDATION PAR LE PERMANGANATE EN SOLUTIONS ALCALINES (1).

Modification à apporter dans le cas où les corps ne s'oxydent pas complètement. — J'ai trouvé que les dernières traces de quelques corps organiques sont tellement difficiles à oxyder, qu'une modification de cette méthode est indispensable. Le procédé le plus simple pour déterminer si le corps est capable d'oxydation complète consiste à employer une moitié de la quantité prescrite de solution organique et à chauffer pendant le même espace de temps. Ce procédé est plus expéditif que celui qui consiste à augmenter la durée de l'échauffement. En solutions acides, si une oxydation considérable du corps organique a lieu en en employant les quantités prescrites (soit plus que 60 pour 100 de l'oxydation totale possible), je préfère opérer une autre expérience en employant 75 centimètres cubes $2n\,KMnO^4$ au lieu de 50 centimètres cubes, toutes autres proportions gardées. Il en résulte nécessairement une légère augmentation de l'erreur due à la perte d'oxygène. Cette erreur se chiffre à 0,18 centimètres cubes $n\,KMnO^4$ par demi-heure. Ce résultat a été obtenu dans une expérience (nº 320) avec 75 centimètres cubes $n\,KMnO^4$ et 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal. Après échauffement, pendant deux heures et demie, au bain-marie, la perte d'oxygène s'est trouvé être = 0,9 centimètres cubes $n\,KMnO^4$.

Sur l'influence des chlorures (2).

NUMÉRO de l'expérience.	NaCl AJOUTÉ.	DURÉE de l'échauffement.	PERTE en cent. cubes $n\,KMnO^4$.	REMARQUES.
	grammes.	heures.		
321	0.325	1/2	0.2	
322	»	2/3	0.7	La solution de $FePO^4$ a été remplacée par 50 centimètres cubes $n\,H^2SO^4$.
323	»	2	0.2	50 cent. cubes d'acide oxalique normal ont été ajoutés.
324	1.0	»	1.5	
325	0.5	2 1/2	1.6	La solution de $FePO^4$ a été remplacée par 50 centimètres cubes $n\,H^2SO^4$.
326	0.5	»	1.2	
327	0.5	1/2	»	Expérience en solution alcaline.
328	5.0	»	6.0	
329	75 c. c. nHCl.	»	53.4	La solution de $FePO^4$ a été remplacée par l'HCl.
330	50 c. c. nHCl.	»	0.6	La solution de $FePO^4$ a été remplacée par l'HCl. 100 centimètres cubes Na^2SO^4 ont été ajoutés.
331	37 1/2 c. c. nHCl.	»	7.7	
332	»	»	14.9	37 cent. cub. 1/2 $n\,H^2SO^4$ ont été ajoutés, mais pas de $FePO^4$.

(1) Dans la première partie de ce travail, des expériences avec du sucre de canne sont mentionnées qui n'ont pas donné d'oxydation complète. J'ai trouvé depuis que les échantillons employés n'avaient pas été purs et que le sucre de canne cristallisé pur s'oxyde complètement en CO^2 et H^2O. La glycérine et le tannin peuvent aussi être oxydés en adoptant la modification qui va être décrite.

(2) Ce tableau répond à la page 1172, 7e ligne.

Une condition sur laquelle on a beaucoup insisté, et qui semblait indispensable pour la marche régulière de l'oxydation par le permanganate de potasse, c'est l'absence des chlorures, et surtout de l'acide chlorhydrique. Mais M. Lunge et d'autres ont démontré que le dosage, avec le permanganate de potasse, peut être effectué en présence des grandes quantités de chlorures sans qu'il en résulte une erreur. L'erreur, qui a toujours lieu dans le dosage direct, serait considérablement augmentée par la température élevée et le grand excès de permanganate que j'emploie. Mais les expériences (voir tableau page 1171) montrent que les erreurs résultant de la présence des petites quantités de chlorures sont très peu considérables dans les conditions où j'opère. Dans chaque cas, l'erreur due à la perte d'oxygène *en l'absence des chlorures* a été déduite, et, de cette façon, les conditions normales ont été obtenues, dans lesquelles se produit l'erreur due à la présence des chlorures.

On voit que, par une addition de quantités de chlorures équivalentes à 0 gr. 3 ou 0 gr. 5 de chlorure de sodium et par un échauffement pendant une demi-heure, la perte est très peu considérable, surtout en présence d'un corps organique. L'expérience n° 323 montre que, par la durée usuelle de l'échauffement, l'erreur n'est que de 0,1 pour 100 dans le cas d'un corps organique capable d'oxydation complète. Bien que le dégagement de chlore soit moins considérable en présence de $FePO^4$ que dans le cas où ce dernier est remplacé par l'acide sulfurique (exp. n° 325), le phosphate n'exerce pas ici la même influence qu'il exerce en prévenant la perte d'oxygène résultant de l'action réciproque de MnO^2 et de $KMnO^4$. En solution alcaline (exp. n° 327), il n'y a ni mise en liberté du chlore, ni perte d'oxygène. Il est surtout à noter, dans l'expérience n° 328, que, bien qu'une quantité de NaCl ait été ajoutée, équivalente à une quantité d'acide plus grande que celle présente dans la solution de $FePO^4$, une perte moins grande de chlore n'a pas eu lieu que dans le cas où le même équivalent d'acide chlorhydrique est ajouté *à la place* de la solution de $FePO^4$ (exp. n° 329). Ceci a fait ressortir la possibilité de prévenir l'action même d'une grande quantité d'acide chlorhydrique en le fixant par l'addition d'un sel neutre. Dans l'expérience n° 330, dans laquelle du sulfate de soude avait été employé, la perte n'a été que très peu considérable par rapport à la grande quantité d'acide chlorhydrique ajoutée. Les expériences n^os^ 331 et 332 confirment le fait que la quantité de chlore dégagée dépend de la quantité d'acide chlorhydrique *libre*, non pas *ajouté*, mais présent après que la solution a acquis une certaine *stabilité*, aussi bien que de la *quantité totale* d'acide libre présent dans la solution.

L'explication de ces résultats, il me semble qu'il faut la chercher dans les recherches thermo-chimiques de Thomsen.

Les expériences qui suivent ont été effectuées en vue de mettre en lumière ce point. Dans la première série, aucune base n'a été employée, sauf le permanganate ajouté, et les acides chlorhydrique et sulfurique ont été employés en différentes proportions, de façon à former une quantité totale d'acide = 75 centimètres cubes d'acide normal libre.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	333.	334.	335.	336.	337.	338.	339.	340.
nHCl ajouté............. c. c.	15	35	40	45	50	55	60	75
Durée de l'échauffement.. heures.	1/2	1/2	1/2	1/4	1/4	1/4	1/4	1/2
Perte = c. c. nKMnO⁴.........	4.6	13.4	18.4	11.4	11.8	14.0	15.4	40.8

Ces expériences montrent que l'addition de chaque centimètre cube nHCl se traduit, en moyenne, par la perte de 0,9 centimètres cubes $n\,KMnO^4$ par heure.

Dans la série suivante, 75 centimètres cubes $n\,H^2SO^4$ ont été ajoutés, à la place de la solution de $BePO^4$, en même temps que différentes quantités de NaCl.

La durée de l'échauffement a été d'une demi-heure dans chaque cas.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	341.	342.	343.	344.
nNaCl ajouté ... c. c.	15	35	55	75
Perte = c. c. nKMnO⁴ ...	2.1	9.2	12.4	21.6
Equivalent de la perte produite par le nombre suivant de c. c. nHCl ...	4	20	27	47

Il semblerait, d'après ces résultats, que la quantité d'acide chlorhydrique que l'acide sulfurique est capable de mettre en liberté, augmente dans une plus grande proportion que celle de NaCl ajouté. Mais il ne faut pas oublier que si le chlorure n'avait pas été employé, la perte d'oxygène aurait aussi augmenté plus promptement, grâce à l'absence de $FePO^4$.

J'ai tenu à constater que la quantité d'acide chlorhydrique présent (par un total constant d'acide libre et une quantité connue de base), indiquée par la quantité de chlore mis en liberté, correspond à « l'avidité » de l'acide chlorhydrique, telle que la donne le tableau de Thomsen. C'est dans ce but que j'ai fait les expériences suivantes :

100 centimètres cubes n HCE ont été ajoutés dans chaque cas (excepté dans l'expérience n° 346) et 100 centimètres cubes de sels neutres et normaux employés. Afin de diminuer l'erreur due à la présence d'une petite quantité de K^2O dans le permanganate, 50 centimètres cubes n $KMnO^4$ seulement ont été employés. La durée de l'échauffement a été dans chaque cas d'un quart d'heure.

NUMÉRO de l'expérience.	SEL AJOUTÉ.	nKMnO⁴ perdu.	REMARQUES.
		c. c.	
345	Nul.	9.8	
346	Nul.	5.4	50 c. c. HCl ont été remplacés par 50 c. c. nH^2SO^4.
347	Na^2SO^4.	6.4	= 70 environ d'acide chlorhydrique libre.
348	$NaNO^3$.	20.8	Une autre expérience a donné 20.6.
349	CH^3COONa.	3.8	Une autre expérience a donné 3.4 = 40 c. c. nHCl libre.
350	Na^2HPO^4 + 33.3 c. c. nNaHO.	0	

Les « avidités » relatives de différents acides vis-à-vis du sodium, calculées d'après les résultats ci-dessus, sont celles-ci :

$$HCl = 100;\ H^2SO^4 = 175;\ CH^3COOH = 50;\ \text{et}\ H^3PO^4 = 0.$$

Ces nombres ne concordent pas avec ceux donnés par Thomsen, et ceci peut être dû à la température élevée à laquelle les expériences ont été faites. Mais c'est un résultat général de toutes ces expériences que, dans les solutions bouillantes et étendues, l'acide sulfurique est plus avide de soude que l'acide chlorhydrique. L'influence des acides chlorhydrique et azotique réunis est très remarquable (exp. n° 348). La perte est beaucoup plus grande que dans le cas de l'emploi de l'acide chlorhydrique seul, bien que, comme on va le voir, l'acide azotique seul ne détermine aucune perte. Cette influence est indubitablement due à la formation de l'eau régale qui favorise l'oxydation de l'acide chlorhydrique.

La conclusion pratique tirée de ces expériences, c'est que la perte d'oxygène, due à la présence même des grandes quantités d'acide chlorhydrique, peut être prévenue par

l'addition d'une quantité de Na^2SO^4 suffisante pour fixer la totalité d'acide chlorhydrique.

Influence de l'acide azotique et des sels ammoniques.

Les expériences suivantes montrent que l'acide azotique et les sels ammoniques demeurent sans influence sur la marche de l'oxydation.

NUMÉRO de l'expérience.	ADDITION.	DURÉE de l'échauffement.	$nKMnO^4$ perdu.	REMARQUES.
		heures.	c. c.	
351	0 gr. 5 KNO^3.	2 1/2	0	
352	0 gr. 5 KNO^3.	2 1/2	0	$FePO^4$ remplacé par 50 c. c. nH^2SO^4.
353	0 gr. 5 KNO^3 + 0 gr. 5 NaCl.	2 1/2	0.6	La perte n'augmente pas par l'addition de KNO^3.
354	0 gr. 5 NaCl.	2 1/2	0.6	
355	8 gr. KNO^3.	1/2	0.2	Perte due à la présence des matières étrangères dans l'acide.
356	8 gr. KNO^3.	2 1/2	0.2	
357	75 c. c. $nNHO^3$.	1/2	0.9	$FePO^4$ remplacé par NHO^3.
358	75 c. c. $nNHO^3$.	2 1/2	1.0	Perte due aux matières étrangères.
359	100 c. c. $nN(H^4)^2SO^4$.	1/2	0	
360	100 c. c. $n(NH^4)^2SO^4$.	1/2	0.15	$FePO^4$ remplacé par 75 c. c. nH^2SO^4.

On voit, par ces expériences, que l'acide azotique peut être employé à la place de l'acide sulfurique, si l'on tient compte des matières étrangères qu'il contient.

Il est évident que, dans l'analyse de l'eau potable, aucune erreur due à la présence des chlorures, des azotates et des sels ammoniques ne sera introduite par l'adoption de cette méthode. L'acide azoteux s'oxyderait dans ce cas en acide azotique.

Analyse complète à l'aide du permanganate de potasse.

J'ai obtenu des résultats qui m'encouragent à espérer que ma méthode pourrait être appliquée à l'analyse complète des corps organiques. Je m'attache actuellement à modifier le nitromètre de Lunge, dans le but de recueillir et de mesurer les gaz dégagés, et j'espère être bientôt à même de publier les résultats de mes travaux.

Je mentionnerai encore que plusieurs corps, qui ne sont point attaqués par le permanganate, peuvent être complètement oxydés par l'introduction d'un *véhicule* d'oxygène en petite quantité. Par ce moyen, le nombre de corps résistant au permanganate peut être considérablement, sinon complètement, réduit.

TABLEAU D'ANALYSE ORGANIQUE.

A. — Oxydation en solutions acides.

I. — *Oxydation par le permanganate de potasse.*

Introduire, dans un ballon de 250 centimètres cubes, 50 centimètres cubes $2\,n$ $KMnO^4$ + 20 centimètres cubes $5\,n$ $FePO^4$ + 50 centimètres cubes de solution organique normale et ajouter de l'eau distillée jusqu'au goulot. Chauffer pendant 35 minutes au bain-marie. Verser doucement le contenu dans un gobelet contenant un excès suffisant de n $FeSO^4$ (soit 25 centimètres cubes). Rincer le ballon avec la solution, s'il est nécessaire. Mettre le volume à 700-750 centimètres cubes avec de l'eau distillée *froide* et titrer d'un seul coup avec $2\,n$ $KMnO^4$.

Soit a le nombre de centimètres cubes $2\,n$ $KMnO^4$ équivalent au sulfate ferreux ajouté, et b le nombre de centimètres cubes $2\,n$ $KMnO^4$ absorbés dans le dosage. Nous aurons alors pour un corps considérablement oxydé :

$$\text{Tant pour 100 de l'oxydation totale} = 4\,(50 + b - a - 0{,}05).$$

Pour une contre-expérience, en employant 75 centimètres cubes 2 n $KMnO^4$:

Tant pour 100 de l'oxydation totale $= 4\,(75 + b - a - 0{,}1)$.

II. — *Oxydation par le peroxyde de manganèse.*

Dans un ballon de 500 centimètres cubes, mélanger : 50 centimètres cubes 2 n $KMnO^4$ + 55 centimètres cubes 2 n $MnSO^4$. Chauffer au bain-marie pendant deux minutes. Filtrer après la décoloration et recueillir la portion filtrée. Introduire le précipité dans le ballon primitivement employé et garder le filtre. Ajouter 10 centimètres cubes 5 n H^2SO^4 + 50 centimètres cubes de solution organique normale et mettre le volume à 250 centimètres cubes. Faire bouillir pendant une demi-heure, d'abord doucement, et ensuite plus vivement. Diluer considérablement et filtrer.

TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ.	TRAITEMENT DES PORTIONS FILTRÉES.
Laver deux fois avec de l'eau chaude. Introduire dans le ballon primitivement employé. Dissoudre le précipité, ainsi que le MnO^2 adhérent au ballon et au filtre réservé, dans un excès de n $FeSO^4$ et titrer avec 2 n $KMnO^4$.	Ajouter 10 c. c. 5 n $NaHO$ + 20 c. c. 5 n $FePO^4$ + 75 c. c. 2 n $KMnO^4$ dans un ballon de 750 c. c. et remplir d'eau jusqu'au goulot. Chauffer pendant une heure et procéder comme dans le cas (I). Tant pour 100 de l'oxydation totale $= 4\,(75 + b - a - 0.1)$.
Pour la contre-expérience, employer 25 c. c. de solution organique normale.	

B. — Oxydation en solutions alcalines.

III. — *Oxydation par le permanganate de potasse.*

Dans un ballon de 750 centimètres cubes, mélanger 50 centimètres cubes 2 n $KMnO^4$ + 15 centimètres cubes 5 $NaHO$ + 50 centimètres cubes de solution organique normale et mettre le volume à 250 centimètres cubes. Chauffer pendant 35 minutes au bain-marie. S'il y a réduction considérable, ajouter, au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure d'échauffement, 25 centimètres cubes 2 n $KMnO^4$. Ajouter 75 centimètres cubes n $NaHCO^3$, et ensuite (*lentement* et en agitant) 2 n $MnSO^4$ jusqu'à décoloration de la solution. Diluer considérablement avec de l'eau distillée chaude, abandonner au repos et filtrer par un papier préalablement lavé avec $NaHO$, diluée bouillante.

TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ.	TRAITEMENT DES PORTIONS FILTRÉES.
Laver le précipité deux fois, avec de l'eau chaude, aussi rapidement que possible et le replacer dans le ballon primitivement employé. Dissoudre dans un excès de n $FeSO^4$ et titrer avec 2 n $KMnO^4$.	Chauffer à la température de l'ébullition, ajouter 40 c. c. 5 n H^2SO^4 et titrer directement avec 2 n $KMnO^4$.
Pour la contre-expérience, employer 25 c. c. de solution organique normale.	

IV. — *Oxydation par le peroxyde de manganèse.*

Le peroxyde s'obtient comme il est indiqué dans la division (II). Laver une fois le précipité sur le filtre et le replacer dans le ballon primitivement employé. Ajouter 15 centimètres cubes 5 n $NaHO$ + 50 centimètres cubes de solution organique normale, et mettre le volume à 250 centimètres cubes. Chauffer pendant 35 minutes au bain-marie, en agitant fréquemment, diluer considérablement et filtrer par un papier lavé préalablement avec $NaHO$ diluée bouillante.

TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ.	TRAITEMENT DES PORTIONS FILTRÉES.
Laver le précipité deux fois, avec de l'eau chaude, aussi rapidement que possible et le transporter dans le ballon primitivement employé. Dissoudre le précipité et le MnO^2 adhérent au ballon ou au filtre, dans un excès de $n\,FeSO^4$, et titrer avec $2\,n\,KMnO^4$.	Chauffer à la température de l'ébullition, ajouter 25 c. c. $n\,H^2SO^4$ et titrer directement avec $2\,n\,KMnO^4$.
Pour la contre-expérience, n'employer que 25 c. c. de solution organique normale.	

C. — Oxydation en solutions neutres.

V. — *Oxydation par le permanganate de potasse.*

Dans un ballon de 750 centimètres cubes. mélanger 50 centimètres cubes $2\,n\,KMnO^4 + 50$ centimètres de solution organique normale (exactement neutralisée) + 150 centimètres cubes d'eau distillée. Chauffer pendant 35 minutes au bain-marie. Ajouter, *lentement* et en agitant constamment, $2\,n\,MnSO^4$ jusqu'à décoloration *exacte* de la solution, chaque addition de $2\,n\,MnSO^4$ devant être précédée d'une addition d'un *volume égal* de $1/4\,n\,NaHO$. Diluer considérablement avec de l'eau chaude, abandonner au repos et décanter la solution par un papier à filtrer lavé préalablement avec NaHO diluée bouillante. Ajouter au précipité 40 centimètres cubes $2\,n\,Na^2CO^3$ et diluer considérablement avec de l'eau bouillante. Chauffer pendant plusieurs minutes au bain-marie en agitant. Filtrer et procéder comme il est indiqué dans la division (III). Pour la contre-expérience, employer 25 centimètres cubes de solution organique normale.

VI. — *Oxydation par le peroxyde de manganèse.*

Le MnO^2 s'obtient, comme il est indiqué dans la division (II). Laver le précipité deux fois sur le filtre avec de l'eau chaude et le transporter dans le ballon primitivement employé. Ajouter 20 centimètres cubes $1/4\,n\,NaHO + 50$ centimètres cubes de solution organique normale et mettre le volume à 280 centimètres cubes. Faire bouillir pendant une demi-heure, d'abord *doucement*, ensuite vivement. Procéder ultérieurement comme il est indiqué dans la division (IV).

Pour la contre-expérience, employer 25 centimètres cubes de solution organique normale.

COMPOSITION DES SOLUTIONS-TYPE.

DÉSIGNATION ABRÉGÉE.	ÉQUIVALENT.	COMPOSITION PAR LITRE.	MODE D'ESSAI.
$2\,n\,KMnO^4$...	1 c. c. = 0 gr. 02 Fe pur = 0 gr. 0285 d'oxygène.	12 gr. $KMnO^4$ recristallisé, dilués à l'état de solution normale double.	Par un fil de fer (occasionnellement).
$n\,FeSO^4$.....	2 c. c. = 1 c. c. $2\,n\,KMnO^4$.	50 gr. $FeSO^4.7H^2O$ cristallisé + 55 c. c. H^2SO^4 (densité = 1.84).	Par $2\,n\,KMnO^4$ (journellement).
$5\,n\,FePO^4$....	20 c. c. préviennent la perte d'oxygène ayant lieu par la réduction de 50 c. c. $2\,n\,KMnO^4$ par un corps organique.	200 gr. $Na^2HPO^4.12H^2O$ cristallisé + 15 gr. $Fe^2\,3\,SO^4$ (anhydre) + 100 c. c. H^2SO^4 (densité = 1.84).	Par analyse.
$2\,n\,MnSO^4$...	1 c. c. précipite un c. c. $2\,n\,KMnO^4$.	16 gr. 17 $MnSO^4$ (anhydre).	Par analyse.
$5\,n\,H^2SO^4$....	Ordinaire.	137 c. c. $5\,H^2SO^4$ (densité = 1.84).	Par $2\,n\,Na^2CO^3$.
$5\,n\,NaHO$....	Id.	200 gr. $NaHO^4$ (anhydre).	Id.
$1/4\,n\,NaHO$..	Id.	10 gr. NaHO (anhydre).	Id.
$2\,n\,Na^2CO^3$...	Id.	106 gr. $NaCO_3$ (calciné).	(Type).
$n\,NaHCO^3$...	Id.	84 gr. $NaHCO^3$ (anhydre).	Par $2\,n\,Na^2CO^3$.
Solution organique normale.	2 c. c. exigent 1 c. c. $2\,n\,KMnO^4$ pour s'oxyder complètement.	Variable.	Par analyse ordinaire.

NOTES SUR UNE VISITE RÉCENTE A QUELQUES-UNS DES TERRITOIRES OLÉIFÈRES DES ÉTATS-UNIS ET DU CANADA

Par M. Boverton Redwood.

Les lecteurs du *Moniteur scientifique* se rappellent sans doute le remarquable travail de M. Boverton Redwood sur « Le pétrole et ses produits », que nous avons publié d'après le *Journal of the Society of Arts*, dans le tome 28, livr. 539 et 540, novembre et décembre 1886 de notre journal. Nous n'avons pas à faire ressortir tous les mérites et les qualités de ce travail dans lequel l'éminent auteur traite avec une compétence sans rivale toutes les questions qui se rattachent à l'industrie du pétrole. Toujours désireux de se tenir au courant des progrès réalisés dans cette importante industrie, M. Boverton Redwood vient de visiter de nouveau les territoires oléifères des États-Unis et du Canada, et publie à ce sujet, dans le *Journal of the Society of Chemical Industry* (vol. VI, n° 6), un intéressant mémoire dont nous nous empressons de donner ici la traduction.

Une grande proportion du pétrole brut produit aux États-Unis provient du champ d'huile connu sous le nom de district de Bradford. Ce territoire, situé en partie dans le centre et le nord du comté Mckean (État de Pensylvanie), en partie dans le sud du comté Cattaragus (État de New-York), a une superficie de 133 milles carrés, dont 121 milles carrés reviennent au champ de Bradford proprement dit. Le développement de ce territoire date de l'année 1874, où le premier puits fut foré avec succès.

Quatre années plus tard, en décembre 1878, la production moyenne du district de Bradford était de 23 barils par jour et constituait les quatre septièmes environ de la production journalière totale de la Pensylvanie. En 1880, le district de Bradford fournissait 63,000 barils par jour, sur les 72,215 barils de la production journalière totale. Pendant les dernières années, un décroissement continuel de production a eu lieu dans ce territoire prolifique, malgré tous les efforts pour maintenir le rendement au niveau antérieur. Jusqu'au mois de janvier 1885, le district de Bradford a fourni 109,000,000 de barils, une moyenne de 820,000 barils par mille carré. La production totale des régions oléifères de la Pensylvanie et du sud de l'État de New-York se chiffrait, à la même date, à 260,999,455 barils. D'après la statistique de Stowel, il existait, en décembre 1886, dans le district de Bradford, 13,505 anciens puits, avec une production totale de 17,887 barils par jour (en moyenne, 1 1/3 baril par puits), et 16 nouveaux puits avec une production totale de 100 barils par jour (6 barils par puits).

L'année passée, l'attention des producteurs de pétrole a été principalement dirigée sur le champ de Washington, comté de Washington. En décembre 1884, un puits fut foré, dans le champ appartenant à la ferme de Gantz, par les soins de la « Citizen's Fuel Company », en vue d'obtenir du gaz naturel pour combustible. A la profondeur de 2,200 pieds, on trouva du pétrole et non du gaz, et cette découverte détermina le forage d'autres puits. En août 1885, on a achevé le puits jaillissant Gordon, et, l'année suivante, on a foré plusieurs autres puits excessivement productifs dont un, le puits Thayer, fournit 2,000 barils de pétrole par jour. La production du champ de Washington a atteint son maximum de 16,000 barils par jour en août dernier, et, vers la fin de l'année, elle est tombée à 8,000 barils par jour. Suivant Stowel, la production totale du champ de Washington a été, en décembre dernier, de 7,720 barils fournis par les 100 anciens puits (43 barils par puits) et de 2,560 barils fournis par les 33 nouveaux puits (71 barils par puits).

La production journalière des différents champs d'huile de la Pensylvanie, de l'Ohio et de l'État de New-York (exprimée en barils de 42 gallons américains), a été, au 1er janvier 1886 et au 1er janvier 1887, la suivante :

	1er janvier 1887.	1er janvier 1886.
Alleghany	5,800	6,400
Bradford	24,600	29,000
Kane	4,500	80
Cherry Grove	240	400
Cooper	450	750
Balltown	650	1,200
Grand Valley	2,100	»
Gogley	1,000	5,200
Tarkill	1,750	»
Baldridge et Thorn Creek	2,000	1,400
Red Valley	800	»
Pontins	2,800	»
Oil Creek, Tidioute, Clarion, Armstrong, Warren, etc.	11,500	14,500
Washington	8,500	250
Shoustoun	3,300	60
Macksburg	1,300	1,900
Totaux	71,390	63,140

La production annuelle de pétrole brut dans la Pensylvanie et les États contigus, depuis le commencement de l'année 1859 jusqu'à la fin de l'année 1886, est représentée dans le tableau suivant :

	Barils.		Barils.
1859	5,000	1873	7,878,629
1860	500,000	1874	10,950,730
1861	2,113,000	1875	8,787,506
1862	3,056,000	1876	9,175,906
1863	2,611,000	1877	13,490,171
1864	2,116,000	1878	15,165,462
1865	2,497,000	1879	19,741,661
1866	3,597,000	1880	26,562,000
1867	3,347,000	1881	28,447,115
1868	3,583,000	1882	31,051,165
1869	4,210,000	1883	24,090,000
1870	5,673,000	1884	23,520,817
1871	5,715,900	1885	21,600,651
1872	6,531,675	1886	25,816,000

Pendant l'année passée, la consommation de pétrole brut américain produit dans les districts relatés a été la suivante :

	Barils.
Fourni par toutes les régions oléifères	26,803,400
Exporté à l'étranger	— 16,431,300
Reste pour la consommation indigène	10,372,100
Exportation totale des États-Unis	16,431,300
Diminution dans les stocks de pétrole en Europe	+ 150,000
Consommation totale à l'étranger	16,581,300
Consommation moyenne indigène par jour	28,400
Consommation moyenne étrangère par jour	45,400
Total	73,800

On voit donc que la consommation de pétrole brut a surpassé, en 1886, de plus de 2,000 barils par jour la production, la différence ayant été fournie par les stocks. Ces derniers se chiffraient, vers la fin de l'année 1886, à 34,156,605 barils. Le prix de pétrole brut aux États-Unis a été, en 1886, de 70 cents 5/8 par baril (3 fr. 50 environ).

Les puits du champ de Washington étant de plusieurs centaines de pieds plus profonds que ceux des champs plus anciens et construits suivant les principes les plus modernes du forage, on peut les considérer comme le dernier mot du progrès réalisé dans cette branche de l'industrie. C'est pour cette raison qu'il est intéressant d'examiner les détails de la construction de ces puits.

Le derrick employé ne diffère pas, quant à sa construction, de ceux érigés dans les champs plus anciens, mais il est plus haut et plus fort, la profondeur plus considérable des puits nécessitant l'emploi d'outils de forage plus longs et plus lourds. La construction a d'ordinaire 80 pieds de hauteur et une base de 20 pieds carrés. Les tiges du foret ont 4 pouces de diamètre. Réunies, toutes les pièces du foret mesurent 65 à 70 pieds de longueur et pèsent de 3,000 à 3,500 livres. A l'endroit choisi pour le forage du puits, on commence par insérer dans le sol un « conducteur » en bois ou un tuyau de fer qui se rend de la surface, à travers le sous-sol mou, jusqu'à la première couche de roc. C'est alors qu'on commence le forage, et il est d'usage, au champ de Washington, d'employer, pour la partie supérieure du puits, un foret de 13 pouces de diamètre. A mesure que le forage avance, les parois du puits sont garnies de forts tuyaux de fer de 10 pouces de diamètre intérieur et de 17 pieds 1/2 à 20 pieds de longueur, soigneusement vissés. Quand il devient difficile de descendre plus profondément les tuyaux de ces dimensions, on continue le forage avec un foret moins grand et on insère des tuyaux d'un diamètre correspondant. Avant que le forage du puits soit terminé, il est souvent nécessaire de réduire encore une fois les dimensions du foret et des tuyaux. C'est ainsi qu'un puits que j'ai visité avait été commencé par un « conducteur » de bois de 16 à 18 pieds de longueur et contenait, étant achevé, 682 pieds de tuyaux de 10 pouces de diamètre, 1,060 pieds de tuyaux de 7 pouces 5/8 et 1,750 pieds de tuyaux de 5 pouces 5/8. Chaque série de tuyaux commençant à l'ouverture du puits, il se trouve que les parois de la partie supérieure de celui-ci étaient garnies de trois tuyaux concentriques.

La profondeur moyenne des puits du champ de Washington est de 2,400 pieds, mais, lors de ma visite, il y existait un puits qui avait 2,595 pieds de profondeur.

Ce ne sont que les gens du métier les plus expérimentés qui savent faire face aux difficultés que présente le forage des puits d'une telle profondeur, et même les travailleurs les plus habiles y échouent quelquefois; il existe, dans ce champ, des puits qui ont été abandonnés, le foret dans le trou, après de nombreux efforts infructueux pour l'en retirer.

Le temps moyen que l'on met, au champ de Washington, à forer un puits est de quatre mois environ; chaque puits coûte environ 40,000 francs; au champ de Bradford, le coût du forage d'un puits a été évalué à 12,500 francs.

Tous les puits sont invariablement « torpillés » après l'achèvement du forage, en vue de crevasser le roc oléifère et d'augmenter le courant d'huile. La torpille employée consiste en une boîte en étain remplie de nitroglycérine.

Presque tous les puits du champ de Washington sont des puits jaillissants, pour la plupart à jet continu. Le maximum de rendement régulier est probablement de 600 à 700 barils par jour et par puits. Mais un des puits est censé avoir fourni pendant une semaine, après l'achèvement du forage, 3,600 barils par 24 heures.

En raison du grand coût du forage au champ de Washington, aucun puits fournissant moins de 100 barils par jour n'est considéré comme payant les frais d'exploitation, par le prix actuel du pétrole brut.

La plus grande proportion de pétrole brut fourni par le champ de Washington est constituée par le produit connu sous le nom d'huile d'ambre. Antérieurement au développement de ce champ, l'huile de cette sorte ne s'obtenait jamais en grande quantité; on prédisait, en conséquence, que le champ de Washington ne serait pas productif. Mais

l'expérience ne tarda pas à démontrer le peu de valeur qu'ont les prédictions de cette sorte.

Je possède une intéressante collection d'échantillons de pétrole brut provenant du champ de Washington. Les caractères de ces échantillons sont indiqués dans le tableau suivant :

NUMÉRO.	NOM DU PUITS.	DENSITÉ.	COULEUR.
1.	Mulholland, Mekeevor et Co.'s Lead Works Lot.........	0.790	Jaune.
2.	Cameron, n° 1	0.777	Jaune.
3.	The Caldwell et Marsh...	0.798	Ambrée.
4.	Union Oil Co., Mc Povern.........................	0.798	Jaune.
5.	The Weaver, n° 1.................................	0.800	Ambrée.
6.	The Munhall et Smithman, R. D. Wylie...............	0.804	Ambrée.
7.	The Shirls, n° 1, Sirls Company	0.792	Jaune.
8.	The People's Light and Heat Co., Gordon, n° 1..........	0.819	Ambrée.
9.	Gordon, n° 2....................................	0.775	Jaune.
10.	Gordon, n° 4....................................	0.820	Ambrée.
11.	The People's Light and Heat Co., Hess, n° 2...........	0.801	Ambrée.
12.	Vandergrift, Weirich, n° 1	0.816	Brune.
13.	Cradle Factory, Miller et Guffey......................	0.814	Brune.
14.	The Hallam et C°., on the Clark.......................	0.828	Brune.
15.	Coast and Lons, on the Veirich.......................	0.792	Brun foncé.
16.	Vandergrift, n° 1, Barre...........................	0.788	Jaune.
17.	Vandergrift, n° 2, Barre...........................	0.771	Jaune.
18.	Hall and C°......................................	0.801	Ambrée.
19.	The Gabby, Pew and Emerson.......................	0.799	Ambrée.
20.	The Manifold, Pew and Emerson......................	0.788	Brun foncé.
21.	Willets, n° 1.....................................	0.777	Jaune.
22.	— n° 3....................................	0.771	Jaune.
23.	— n° 5....................................	0.786	Jaune.
24.	Union Oil Co's, n° 1, Taylor.........................	0.772	Jaune.
25.	Coast and Sons, Hayes............................	0.772	Jaune.
26.	Mckinney, Brother's Montgomerry, n° 1................	0.797	Ambrée.
27.	Thayer, n° 1, Clark...............................	0.792	Ambrée.
28.	— n° 2. Clark...............................	0.814	Ambrée.
29.	Belmont Oil Co's Smith, n° 1	0.808	Ambrée.
30.	Citizen's Oil and Gas C°, the Gantz..................	0.820	Brun foncé.

L'odeur de tous ces échantillons est modérément forte et pas désagréable.

Voici maintenant, à titre de comparaison, quelques données sur la densité et la couleur des échantillons de pétrole provenant des champs plus anciens :

NUMÉRO.	NOM DU CHAMP.	DENSITÉ.	COULEUR.
1.	Bradford..	0.810	Brun rougeâtre.
2.	—	0.819	Brun rougeâtre.
3.	Parker (Clarion)	0.797	Brun rougeâtre.
4.	Parker (Carns City)................................	0.789	Brun rougeâtre.
5.	Thorn Creek......................................	0.802	Brun rougeâtre.
6.	Stoneham	0.802	Ambré foncé.
7.	Macksburg..	0.829	Brun rougeâtre.

Le pétrole brut provenant du champ de Washington contient une quantité considérable d'hydrocarbures solides qu'il laisse déposer en partie quand il fait un temps froid.

Je possède aussi nombre d'échantillons de sables oléifères provenant du même champ dont voici la description :

1° Sable « Manifold ». Petits grains rouges et gris en proportions égales.

2° Sable « Gantz ». Particules noires, grises et blanches en proportions égales.

3° Sable « Fifty-foot ». D'une couleur brun pâle.

4° Sable « Stray ». D'une couleur grisâtre, avec une petite quantité de particules rougeâtres.

5° Sable « Gordon ». Semblable au sable Gantz, mais d'un grain plus fin.

Le tableau suivant montre l'épaisseur des couches de sables oléifères et les profondeurs auxquelles elles se rencontrent (puits Israël Weirich, champ de Washington) :

NUMÉRO.	SABLE.	PROFONDEUR.	ÉPAISSEUR.
1.	« Bignon » Mountain	1,433 pieds.	240 pieds.
2.	« Gantz »	2,080 —	30 —
3.	« Fifty-foot »	2,187 —	50 —
4.	« Stray »	2,379 —	24 —
5.	« Gordon »	2,404 —	35 —

Le décroissement de la production de pétrole dans le champ de Bradford a suscité quelques appréhensions au sujet de l'approche d'une disette de pétrole brut aux États-Unis. Mais, bien que les chances de la découverte d'un territoire oléifère aussi prolifique que l'est celui de Bradford ne soient pas nombreuses, il est certain que le pétrole existe en quantités considérables dans plusieurs États de l'Union, en dehors de la Pensylvanie et de l'État de New-York. On en a trouvé des quantités notables dans les États suivants : Ohio, Virginia, Kentucky, Tennessee, Alabama, Florida, Michigan, Illinois, Indiana, Missouri, Kansas, Louisiane, Nebraska, Montana, Wyoming, Dakota, Colorado, New-Mexico et Californie.

Le gouverneur du Wyoming, dans un rapport adressé en 1885 au secrétaire à l'Intérieur (ministre de l'Intérieur), relate que les bassins d'huile les plus considérables de ce territoire semblent être situés à l'est du Wind River et au nord de la chaîne de Rattelsnake, les dépôts principaux se trouvant au Fort Washakie, à Lander, Shoshone, Beaver Creek, Big Horn, Rattlesnake; Leminole et Laramie.

J'ai eu l'occasion d'examiner nombre d'échantillons de pétrole brut du bassin de Shoshone (Wyoming). J'ai trouvé qu'ils possèdent les propriétés suivantes :

NUMÉRO.	DENSITÉ.	COULEUR.	ODEUR.
1.	0.912	Brun foncé.	Forte et désagréable.
2.	0.912	—	—
3.	0.912	—	—
4.	0.910	—	—
5.	0.944	Noir brunâtre.	Faible et désagréable.
6.	0.911	Brun foncé.	Forte et désagréable.
7.	0.945	Noir brunâtre.	Faible et désagréable.

Le rendement des échantillons nos 6 et 7 en produits du commerce a été le suivant :

NUMÉRO.	NAPHTE.	KÉROSÈNE.	HUILES INTERMÉDIAIRES et lubrifiantes.
6.	2.5	27.5	52.5 pour 100.
7.	0	10.0	72.5 —

On a donné beaucoup d'attention, depuis une vingtaine d'années, au développement de l'industrie du pétrole en Californie, et j'ai été bien aise d'avoir eu l'occasion de visiter, l'automne passé, le principal territoire oléifère situé dans Pico Cañon, près la ville de Newhall (comté de Los Angeles). L'existence de l'huile dans cette localité fut découverte par Andreas Pico avant 1857; mais le développement de ce territoire date de 1869, où le puits Pico fut foré. Cependant, ce n'est qu'en 1875 que commence le forage actif.

Du pétrole est encore fourni par le comté de Ventura (Californie), près Santa Paula, où le premier puits fut foré en 1874; par un groupe de puits situés dans les montagnes de Santa Cruz; par les puits de Puente, à l'est de Los Angeles, où le forage fut commencé il y a dix-huit mois.

On m'a fait savoir que le pétrole produit dans le territoire de Ventura, à 40 milles à l'ouest de Newhall, est conduit par des tuyaux au bord de la mer, où il est placé dans des citernes et expédié à San Francisco. C'est dans cette ville que le pétrole brut est raffiné. Je n'ai pas pu constater exactement la production de ce territoire, mais je suppose qu'elle n'est pas grande, attendu qu'on m'a assuré à San Francisco que le pétrole qui y était raffiné lors de ma visite provenait tout entier de Pico Cañon. La quantité de pétrole brut qui s'obtient dans les montagnes de Santa Cruz est jusqu'à présent très peu considérable et n'excède pas 10 à 15 barils par jour. Ce pétrole est d'une densité de 40° Baumé (0.830) et contient une portion notable de paraffine.

Dans le ravin de Newhall se trouve une petite colonie où demeure le personnel employé aux puits situés à cet endroit. Le nombre de ces derniers est de 16. Leur profondeur varie de 700 à 2,000 pieds. Le pétrole se trouve dans les sablières de la formation tertiaire, mais il ne semble pas qu'il y existe une couche oléifère bien définie, le pétrole se trouvant en quantité plus ou moins grande à toutes les profondeurs. Le rendement individuel des puits varie de 5 et 7 jusqu'à 40 barils par jour. La production totale est de 500 barils par jour. Le plus ancien puits a été foré il y a dix ans. Tous les puits sont encore productifs. Un seul puits fournit du pétrole à jet, mais on m'a dit que tous les autres peuvent aussi en fournir à jet, si on laisse les gaz s'accumuler au fond. Le puits jaillissant a été foré il y a quatre ou cinq ans, et ce n'est que tout récemment qu'on a dû employer une pompe pour monter le pétrole. Mais il produisait néanmoins des jets à des intervalles de 20 minutes environ et fournit actuellement 40 barils par jour. Chaque puits est uni à un bac cylindrique en fer où le pétrole laisse en passant le gaz qu'il entraîne et qui, recueilli dans des gasholders, sert de combustible. Toutes les chaudières sont exclusivement chauffées au gaz naturel. Dans tous les puits, excepté dans celui mentionné plus haut, le pétrole est pompé une fois par jour. M. Mentry, l'administrateur des puits, constate que le pétrole provenant de différents puits ne diffère pas, en général, dans sa qualité; mais le puits n° 13 fournit un pétrole qui contient une proportion d'hydrocarbures solides tellement considérable que la paraffine obstrue souvent le tuyau de la pompe. Le pétrole passe des puits dans un récipient d'une capacité de 25,000 barils, et est conduit de là, en partie par gravitation, en partie à l'aide des pompes, à Newhall, où il est placé dans des wagons-citernes et expédié à San Francisco. Le territoire oléifère du Pico Cañon relève actuellement de la « Pacific Coast Oil Company ».

J'ai visité à San Francisco la raffinerie appartenant à cette compagnie et située à Alameda Point. Il existe une petite raffinerie à Newhall, où l'on distille une portion de

pétrole brut venant de Pico Cañon; mais la raffinerie d'Alameda est la seule en Californie qui fournisse de la kérosène finie. La puissance de production de cette raffinerie est de 500 barils environ de pétrole brut par jour; mais la disposition de l'usine et des dépendances permettrait facilement d'augmenter la production. Actuellement, ce n'est que l'huile de Pico Cañon qui y est raffinée, la majeure partie de l'huile trouvée en Californie étant une huile noire et lourde qui ne fournit pas de kérosène. L'huile brute de Pico Cañon, qui est d'une densité de 39° à 40° Baumé, fournit 44 pour 100 environ de kérosène de bonne qualité, ayant une densité de 44° Baumé et un point d'éclair de 110° Fahrenheit; mais on assure qu'on peut obtenir jusqu'à 64 pour 100 d'une huile à brûler ayant le même point d'éclair. Le pétrole brut fournit aussi 20 pour 100 de pétrole connu sous le nom de « Water white » (blanc d'eau). Le rendement en naphte est de 15 pour 100 environ.

J'ai examiné et soumis à une distillation fractionnée l'échantillon de pétrole brut que j'avais apporté de Pico Cañon. Ce pétrole a une densité de 0.844. Il est coloré en brun foncé et possède une odeur agréable. A la distillation, il a fourni :

Naphte	15 pour 100.
Kérosène	45 —
Huiles intermédiaires et lubrifiantes	32 —

Avant de quitter San Francisco, j'ai eu au sujet du pétrole californien un long entretien avec M. Henry G. Hanks, ancien minéralogiste d'état. M. Hancks a bien voulu me donner les spécimens suivants, se rattachant aux pétroles bruts de Californie :

1. Asphalte sablonneux, Santa Cruz;
2. Asphalte-bréa brut, Los Angeles;
3. « Maltha » ou goudron brut, Sargent's Ranch, comté de Santa Clara;
4. Asphalte raffiné, artificiel, même provenance;
5. Asphalte raffiné, naturel, même provenance;
6. Asphalte-bréa brut, même provenance;
7. Asphalte-bréa brut, Coral de Piedra, comté San Louis Obispo;
8. « Maltha » dit « goudron », même provenance;
9. 10. 11. Asphalte, même provenance;
12. Sablière bitumeuse, même provenance;
13. Pétrole brut, Pico Cañon, comté de Los Angeles;
14. « Maltha », premier rendement des puits de Pétrolia, comté de Los Angeles;
15. Pétrole brut, Tunitas Creek, comté de San Mateo.

L'échantillon n° 1 est composé de 19.8 pour 100 d'asphalte et de 80.2 pour 100 de sable. N° 2 provient de la Bréa Rancho, située six milles à l'ouest de la ville de Los Angeles (le mot espagnol « bréa » veut dire « brai »). M. Hanks relate que les dépôts qui y recouvrent une grande superficie sont constitués d'ordinaire par le bitume et le maltha, le dernier formant souvent des sources ou de petits lacs.

A Carpentaria, comté de Santa Barbara, la substance goudronneuse s'écoulant par de nombreuses fissures du sol devient tellement mélangée de matières minérales et végétales qu'elle ne peut être livrée au commerce qu'après avoir été fondue et épurée.

Pour opérer l'épuration, la masse est fondue dans des bacs de fer, et les matières étrangères flottant à la surface sont écumées. On ajoute encore de l'asphalte brut, on continue l'opération jusqu'à ce que le bac soit rempli d'asphalte à peu près pur, et on jette la charge dans des fossés creusés dans le sol. Les blocs cassés après le refroidissement constituent l'asphalte du commerce.

Les échantillons nos 3, 4, 5 et 6 proviennent du Sargent's Ranch, quelques milles au sud de la ville de Gilroy, comté de Santa Clara. Le pétrole y exsude des sablières aux différents points du Tar Creek (rivière de goudron). Exposé à l'air, le liquide se convertit en « maltha » et en asphalte qui s'accumule en quantité considérable. Suivant

M. Hanks, le pétrole exsude en un mince filet, presque imperceptible quand le temps est froid, mais augmentant avec l'élévation de la température de l'atmosphère. L'asphalte présente un aspect vitreux ressemblant à celui de l'asphalte de Trinidad de meilleure qualité. Quelques-uns des lacs formés sont d'un diamètre de 10 pieds et d'une profondeur inconnue. Par le temps froid, la surface est assez ferme pour soutenir le poids d'un homme. Amoncelés, les blocs d'asphalte solide se ramollissent graduellement à la température ordinaire, et l'asphalte s'écoule en un mince filet. A l'endroit où les premiers dépôts d'asphalte ont été trouvés à l'amont de la rivière, on a érigé une usine pour purifier le « bréa » ; on a retiré ici 20 à 30 tonnes d'asphalte pur. Un demi-mille plus loin à l'amont se trouvent des gisements considérables d'asphalte, qui donnent naissance à des sources ; soixante-quinze chariots chargés d'asphalte ont été envoyés de là à San Francisco. Il existe un troisième gisement d'asphalte, le plus grand de tous, qui se trouve un mille et demi plus loin à l'amont. Les dépôts d'asphalte recouvrent ici plusieurs acres. Le sol forme un plateau à cette localité, et les sources d'asphalte sont situées sur les versants des collines qui l'entourent. De la surface des lacs goudronneux s'échappent des bulles de gaz semblables à celles observées aux lacs du Mud, dans le désert de Colorado. De cette localité on a retiré 200 chariots d'asphalte.

La quantité d'asphalte consommé en Californie pendant l'année 1884 a été de 3,500 tonnes environ. Le comté de Santa Barbara fournit au commerce la portion principale d'asphalte et, le produit de cette localité étant de meilleure qualité et de beaucoup préféré, son prix est de 20 à 30 pour 100 supérieur à celui des asphaltes provenant des autres localités de l'État.

Le prix de l'asphalte, en 1884, a été de 13 dollars (65 fr.) par tonne de la meilleure qualité, et de 9 à 11 dollars (45 à 55 fr.) par tonne d'asphalte de qualité moyenne. Le coût de l'extraction varie de 2 à 3 dollars par tonne, suivant la dureté du produit.

L'asphalte est très employé en Californie, comme ailleurs, pour le pavage des rues, pour les toitures, etc. Il a été aussi employé pour la fabrication des conduits d'eau. Le procédé consiste à enrouler sur un cylindre en bois une toile imprégnée d'asphalte fondu, à glacer l'intérieur du conduit en y jetant de l'asphalte fondu, et finalement à rouler le conduit sur une table couverte de poussier de coke, ce qui lui donne une surface unie, dense et sèche. Les conduits ainsi fabriqués sont légers, durables et bon marché. Le prix par pied de conduit s'obtient en multipliant 10 cents (50 centimes environ) par le nombre de pouces contenus dans le diamètre du conduit. Ainsi, un conduit de 2 pouces vaut 20 cents (1 fr.), un conduit de 4 pouces, 40 cents, etc. On assure qu'un conduit de cette sorte peut résister à une pression interne de 500 livres par pouce carré.

M. Hanks relate que les rocs oléifères de Californie appartiennent à la formation tertiaire, comme le montrent les fossiles.

A Pico Cañon, les sablières sont stratifiées avec beaucoup de régularité, les couches étant séparées par des plaques de gypse. On y rencontre parfois un schiste noir et des conglomérations grossières.

Suivant le professeur S. F. Peckham, le maltha de la Californie du Sud passe par des gradations insensibles d'un produit qui se distingue à peine du pétrole lourd, à l'asphalte solide, et varie dans sa densité de 0.9906 à 1.10.

Quand je visitai le Canada en 1877-78, le raffinage du pétrole était conduit principalement dans la ville de London (Ontario). A présent, la ville de Pétrolia (Ontario) est le siège principal de l'industrie, et c'est vers cette ville que je me suis dirigé.

Le développement de l'industrie du pétrole au Canada date depuis 1857, où un puits, creusé pour l'obtention de l'eau, s'est trouvé fournir une grande quantité de pétrole. Mais bien longtemps avant cette époque, lors de la première colonisation du comté de Lamberton, l'existence du pétrole du Canada fut connue de bien des gens.

En 1862, des puits jaillissants assez productifs furent forés aux Oil Springs ; mais étant comparativement peu profonds, ils furent bientôt épuisés, et le territoire tout entier fut

abandonné après la découverte, en 1865, du pétrole à Pétrolia, 16 milles environ au sud-ouest de l'issue du lac Huron. Récemment, les puits d'Oil Springs furent forés plus profondément et produisent actuellement de 10,000 à 12,000 barils par mois. On a aussi découvert du pétrole à Bothwell, mais ce territoire a cessé de fournir du pétrole. Tout récemment, on a découvert un nouveau territoire oléifère à Euphémia (17 milles de Bothwell), où, au temps de ma visite, il y avait 4 puits produisant ensemble 70 barils par jour. Quelques-uns considèrent ce territoire comme une partie du territoire de Bothwell.

La zone oléifère du Canada s'étend de Pétrolia, dans la direction du nord-ouest jusqu'à la ville de Sarnia, et, dans la direction du sud-est, jusqu'aux Oil Springs; mais dans cette dernière direction, il y a une lacune de quatre ou cinq milles, lacune commençant à deux milles de Pétrolia. Aux Oil Springs, il existe un lac d'une superficie de deux milles carrés environ. De là, la zone oléifère continue dans le même sens, avec une autre lacune de neuf milles environ, vers le champ d'huile d'Euphemia, la largeur moyenne de la zone étant de deux milles environ. En tout, on évalue à 15,000 le nombre des puits qui ont été forés dans les champs d'huile du Canada, dont 2,500 environ seulement produisent actuellement du pétrole, avec un rendement moyen de trois quarts de baril par jour et par puits. La production totale est probablement de 700,000 barils par an, dont la majeure partie est fournie par le territoire de Pétrolia. Lors de ma visite, les stocks de pétrole étaient estimés de 400,000 à 450,000 barils.

Auparavant, les puits d'Oil Springs avaient été profonds de 200 à 300 pieds, mais la couche oléifère devint inondée d'eau. Dernièrement, on a augmenté la profondeur des puits jusqu'à 375 pieds et on les a garnis de tuyaux jusqu'à la profondeur de 275 pieds, pour les protéger contre l'accès de l'eau. La profondeur des puits à Pétrolia est de 480 pieds environ.

Le maximum de rendement est de dix barils par puits, et le minimum est d'un quart de baril. Le rendement des puits étant dans quelques cas aussi peu considérable, il est d'usage de pomper nombre de puits à l'aide d'une seule machine, les différentes pompes étant unies au moteur par des rouages en bois. Dans un cas, j'ai vu quatre-vingts puits ainsi desservis par un seul moteur. La force motrice était produite par une machine de 70 chevaux-vapeur qui imprimaient un mouvement semblable à celui du balancier d'une montre, à une grande roue horizontale. Six tiges radiaient de cette roue, la longueur linéaire de chaque coup étant de 16 pouces et le taux de mouvement étant de 32 coups par minute. Quelques-uns des puits desservis par cette machine étaient situés à la distance d'un demi-mille, à trois quarts de mille du moteur, et, pour pomper tous les quatre-vingts puits, on employait huit milles environ de chaînes.

Le système de conduits de pétrole est très peu développé au Canada et, en conséquence, les propriétaires des puits sont obligés de charger leur pétrole sur des chariots pour le conduire à la première station de chemin de fer qui reçoit les charges. C'est ainsi que l'huile provenant du champ d'Euphemia doit passer 17 milles en chariot, jusqu'à Bothwell. Pour ce transport, on emploie des bacs ou tonneaux, légèrement coniques, placés horizontalement sur des chariots.

La capacité de ces vaisseaux est de 8 à 10 barils. La « Petrolia Crude Oil and Tanking Company » est la principale compagnie pour transporter et magasiner le pétrole. Les frais de magasinage (« slorage charge »), sont de 1 cents (0 fr. 5 c.) par mois et par baril, et les frais de délivrance sont de 2 cents par baril.

Le pétrole produit dans les Oil Springs est emmagasiné séparément de celui provenant du champ de Pétrolia.

On garde pour la plupart le pétrole dans des citernes souterraines excavées dans la couche d'argile. Ces citernes mesurent quelquefois 30 pieds de diamètre sur 60 pieds de profondeur et possèdent une capacité de 5,000 à 8,000 barils. Dans la construction des citernes, le sol alluvial, qui a une épaisseur de 18 à 20 pieds, est gourmé de bois et enduit d'argile. L'excavation terminée, la surface verticale tout entière est recouverte

de planches de pin. Le fonds de la citerne est en bois et couvert d'une couche d'argile. Le coût d'une citerne est de 22 cents (1 fr. 10 c.) pour chaque baril de capacité.

Le pétrole brut provenant du champ de Pétrolia a une densité variant de 0.859 à 0.877, tandis que la densité du pétrole d'Oil Springs varie de 0.844 à 0.854.

L'huile se rencontre dans les calcaires et le pétrole exsude souvent en été des constructions faites avec ce matériel.

Le pétrole brut du Canada est d'une couleur noire et possède une odeur très désagréable due à la présence des composés sulfuriques.

Les alambics employés pour raffiner du pétrole brut sont des cylindres à deux issues, de 30 pieds de longueur et de 10 pieds de diamètre, placés horizontalement et munis de six tubes à vapeur de 2 pouces de diamètre. Voici les grandes lignes du procédé de raffinage :

La charge est de 260 barils. En admettant que l'alambic est chargé le lundi, on commence à chauffer vers 7 heures du matin et le naphte commence à passer à 8 heures environ, une heure après. De ce produit, le pétrole brut de Pétrolia fournit 6 barils, celui d'Oil Springs 7 1/2 barils. La distillation du napthe dure de deux à trois heures, soit jusqu'à 10 heures 30. On élève la température, et la kérosène commence à distiller bientôt et continue jusqu'à 10 heures du soir. On en obtient 80 barils environ. La première portion distillée de la kérosène est d'ordinaire recueillie séparément, évaporée pour chasser les hydrocarbures plus volatils et mélangée ensuite avec le reste de kérosène résultant de la distillation. Le produit qui commence alors à distiller constitue le résidu. Celui-ci est recueilli séparément et soumis à une nouvelle distillation. Le résidu continue à distiller jusqu'au mercredi 5 heures du matin et on en recueille en tout 80 barils environ. On fait alors passer de la vapeur dans l'alambic par un tube perforé allant jusqu'au fond de celui-ci et on obtient encore 21 barils environ d'huile à gaz (gas-oil). La quantité additionnelle de kérosène obtenue à l'aide de la distillation de résidu porte le rendement total en ce produit jusqu'à 42 pour 100 de l'huile brute. L'« huile à gaz » se vend pour la fabrication de gaz d'éclairage. Le résidu fournit des huiles lubrifiantes et de la paraffine.

L'agitateur dans lequel la kérosène est traitée reçoit d'ordinaire une charge de 465 barils. A cette quantité de kérosène on ajoute deux grandes bouteilles d'acide sulfurique et on agite le mélange pendant 20 minutes. L'acide goudronneux s'étant déposé, on le retire et on ajoute encore de l'acide sulfurique. On répète l'opération encore une ou deux fois. On abandonne ensuite l'huile au repos pendant une heure, on retire le dépôt formé et on fait passer à travers l'huile des minces filets d'eau froide pendant une demi-heure, sans agiter, pour faire disparaître la coloration foncée que l'huile a prise à la suite du traitement par l'acide. Après avoir soutiré l'eau, on ajoute 10 barils d'une solution de soude caustique à 15° Baumé, et on agite pendant 15 minutes. Puis on soutire la soude caustique et on ajoute 30 barils d'une solution de litharge dans de la soude caustique. On prépare cette solution en faisant dissoudre de la soude caustique dans l'eau jusqu'à densité de 18° Baumé et en ajoutant de la litharge. On agite l'huile avec cette solution pendant six heures ou jusqu'à ce qu'elle ait perdu son odeur ; on ajoute 100 livres environ de soufre sublimé et on continue à agiter encore pendant deux heures. Après une nuit de repos, la solution de litharge est soutirée et l'huile transvasée dans un bac étroit dit « blanchisseur », où elle est exposée à la lumière pour améliorer sa couleur, et, si cela est nécessaire, soumise à l'action de la vapeur pour chasser les hydrocarbures légers et élever le point d'éclair au minimum de 35° Fahrenheit stipulé par la loi. L'élévation du point d'éclair de 73° à 95° Fahrenheit (essai Abel) implique en pratique une perte de 10 pour 100, en même temps qu'elle est très préjudiciable à la qualité de l'huile à brûler. C'est en se basant sur cette dernière considération que les raffineurs de l'État d'Ontario ont pétitionné en 1886 dans le but d'obtenir une réduction du point d'éclair.

Le tableau suivant montre le rendement en différents produits de l'huile brute :

	Pour 100.
Naphte	5
Kérosène	42
Huile à gaz	8
Goudron	25
Coke	10
Perte (eau comprise)	10
	100

Il existe au Canada une douzaine de raffineries de pétrole et la production annuelle de kérosène se chiffre à 200,000 barils (environ 208,600 hectolitres). La consommation annuelle de kérosène au Canada s'élève à 300,000 barils dont le tiers est fabriqué aux États-Unis. Un droit est imposé sur l'huile venant des États-Unis qui est de 40 cents (2 fr.) par wagon et de 7 cents 1/2 (0 fr. 37 c.) par gallon (4 litres 54) de contenu, en outre d'un droit d'inspection de 30 cents (1 fr. 50 par wagon). La production d'huiles lubrifiantes est de 75,000 à 100,000 barils par an.

Dans ces dernières années, la qualité de la kérosène fabriquée au Canada a été beaucoup améliorée; mais malgré les procédés très perfectionnés de raffinage, l'huile, bien que presque inodore et d'une belle couleur, contient du soufre et dégage en brûlant des composés sulfuriques.

Les règles de la bourse de l'huile de Pétrolia (Petrolia Oil Exchange) portent que la kérosène raffinée doit avoir une odeur « reconnue dans la localité comme inoffensive » et doit « subir l'essai à l'oxyde de plomb dissous dans une forte solution de soude caustique, sans changer de couleur. » J. E.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLARISATION ROTATOIRE DANS LA LUMIÈRE PARALLÈLE

Par M. G. QUESNEVILLE, docteur ès sciences.

Dans le premier article que nous avons publié (1), nous avons montré qu'il convenait d'associer toujours une couleur λ à sa couleur complémentaire λ'.

En admettant, comme premier degré d'approximation, que la lumière blanche fût uniquement composée de couleurs simples associées à leurs couleurs complémentaires pour donner deux à deux l'impression du blanc, comme Helmholtz l'a montré, nous avons vu que l'intensité des images dans l'analyseur, lorsque la lumière polarisée a traversé une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe, devait être représentée par les formules

$$E = \Sigma\,[i_\lambda \sin^2 \alpha + i_{\lambda'} \sin^2 (\delta - \alpha)]$$
$$O = \Sigma\,[i_\lambda \cos^2 \alpha + i_{\lambda'} \cos^2 (\delta - \alpha)]$$

que nous avons substituées à celles de Biot :

$$E = R \sin^2 (\rho_r - s) + \ldots\ldots\ldots + V \sin^2 (\rho_v - s)$$
$$O = R \cos^2 (\rho_r - s) + \ldots\ldots\ldots + V \cos^2 (\rho_v - s).$$

Cette substitution nous a permis de prévoir et de démontrer pour la première fois l'existence d'une lumière blanche dans les images colorées et complémentaires d'Arago.

Nous allons voir que nous pourrons de même facilement expliquer l'existence du minimum d'éclairement découvert expérimentalement par Biot, mais que ses formules sont impuissantes à prévoir.

---

(1) Juin 1887 (*Moniteur scientifique*).

C'est dans l'image extraordinaire de l'analyseur, celle à l'extinction avant l'interposition du quartz, que Biot a observé l'existence d'un minimum d'intensité, tant que le quartz ne dépassait pas une certaine épaisseur.

Voici le tableau qu'il avait dressé (1) :

Epaisseur.	Azimuth du minimum.
0mm,400	9°45′
0mm,488	11°30′
1mm,032	25°00′
1mm,184	20°30′
2mm,094	50°00′
2mm,997	70°00′
3mm,478	80°00′

d'où l'on déduit l'azimuth de l'analyseur pour 1 millimètre de quartz 23°,5372.

La formule de Biot devrait donc nous permettre de prévoir : 1° qu'il existe un minimum d'éclairement; 2° qu'on arrive à ce minimum, l'épaisseur de quartz étant de 1 millimètre, pour un azimuth de l'analyseur de 23°,5372; 3° que le minimum d'éclairement disparaît quand l'épaisseur du quartz va en augmentant.

Or, la discussion de la formule

$$E = R \sin^2(\rho_r - s) + \dots\dots\dots + V \sin^2(\rho_v - s)$$

ne permet de rien conclure de semblable.

Est-il permis, en écrivant que la valeur de E passe par un minimum, de trouver la valeur de s correspondante ?

C'est absolument impossible.

La seule manière dont on cherche à se rendre compte du minimum d'éclairement avec la formule de Biot consiste à remarquer *à posteriori* que la valeur de s, trouvée par expérience, fait disparaître les rayons jaunes, et que, ceux-ci étant les plus éclairants, l'image doit passer par un minimum pour cet azimuth.

Mais, en raisonnant ainsi, on oublie qu'en faisant varier l'intensité lumineuse, on égalise de plus en plus l'intensité des différents rayons simples, par suite le minimum d'éclairement disparaîtrait pour une même épaisseur de quartz avec le pouvoir éclairant de la source lumineuse.

Enfin on ne se rend nullement compte de la disparition de ce minimum d'éclairement avec l'épaisseur du quartz.

Notre formule, au contraire, nous permet d'expliquer tous ces résultats.

La valeur de E passera par un minimum, quelle que soit l'intensité lumineuse, si tous les groupes de termes $i_\lambda \sin^2\alpha + i_{\lambda'} \sin^2(\delta - \alpha)$ passent simultanément par un *minimum* pour une même valeur de α.

La condition du minimum dans le cas de deux couleurs complémentaires est $\frac{dE}{d\alpha} = 0$, savoir :

$$i_\lambda \sin 2\alpha - i_{\lambda'} \sin 2(\delta - \alpha) = 0.$$

Les intensités des deux pinceaux de couleurs complémentaires qui donnent l'impression du blanc ayant été prises égales dans les expériences de Helmholtz, on a donc $i_\lambda = i_{\lambda'}$, d'où

$$\sin 2\alpha = \sin 2(\delta - \alpha)$$

et

$$\alpha = \frac{\delta}{2}.$$

(1) *Mémoires de l'Institut*, année 1812, p. 246.

Si l'on se rappelle que l'on a posé

$$s = \varpi \frac{\gamma - \delta}{\lambda} + \alpha, \qquad \delta = \varpi \frac{\gamma' - \delta'}{\lambda'} - \varpi \frac{\gamma - \delta}{\lambda}.$$

la valeur de s correspondant au minimum d'intensité de deux couleurs complémentaires λ, λ' sera

$$s_m = \frac{1}{2}\left[\varpi \frac{\gamma' - \delta'}{\lambda'} + \varpi \frac{\gamma - \delta}{\lambda}\right].$$

Or, les recherches de Helmholtz sur les couleurs complémentaires nous permettent, comme nous l'avons vu avec von Bezold, de comprendre les couleurs simples x et leurs complémentaires y dans la formule

$$x + y - \frac{xy}{528} = 533,7$$

qui nous permettra de calculer les valeurs de s_m pour les différents groupes du spectre.

Conformément aux recherches de Helmholtz, pour les longueurs d'onde au-dessus de 656, le nombre moyen 533,7 semble se rapprocher de 537 et c'est ce chiffre que nous adopterons pour le calcul de la longueur d'onde d'une couleur complémentaire. Au contraire, à partir de 608, il sera pris égal à 533,5, moyenne des nombres 534 et 533. Si, d'un autre côté, on se reporte soit aux recherches de Soret et Sarasin, soit aux nôtres (1) pour la détermination des pouvoirs rotatoires de 1 millimètre de quartz, on aura le tableau suivant, dans lequel λ' représentera la longueur d'onde complémentaire de la couleur immédiatement supérieure :

	Longueur d'onde.	Pouvoir rotatoire de 1mm quartz.	Demi-somme s_m.
(A)	760,4	(S—S) 12°,68	21°,24
λ'	507,5	(Q) 29°,80	
(a)	718,4	(S—S) 14°,33	22°,31
λ'	503	(Q) 30°,30	
(B)	686,7	(Q) 15°,35	23°,11
λ'	498	(Q) 30°,87	
(C)	656,2	(Q) 17°,27	24°,46
λ' (Hel)	492	(Q) 31°,66	
λ	648,5	(Q) 17°,89	24°,57
λ'	495	(Q) 31°,26	
λ	634,5	(Q) 18°,65	25°,15
λ'	491	(Q) 31°,80	
λ	630,6	(Q) 18°,92	25°,50
λ'	489	(Q) 32°,08	
λ	608	(Q) 20°,40	26°,17
λ' (Hel)	490	(Q) 31°,94	
(D)	588,9	(Q) 21°,81	27°,79
λ'	480	(Q) 33°,77	
λ	565	(Q) 23°,78	30°,33
λ'(Hel)	462	(Q) 36°,89	

Ainsi nous pouvons conclure de ce tableau que jusqu'à une certaine épaisseur de quartz, l'intensité lumineuse du rayon extraordinaire prend une valeur minima, parce que, pour un azimuth de l'analyseur voisin de 23°,537 (quartz, 1 millimètre), tous les groupes de termes $[i_\lambda \sin^2 \alpha + i_{\lambda'} \sin^2 (\delta - \alpha)]$ prennent presque simultanément leur valeur minima, et que l'azimuth de l'analyseur est compris entre 21° et 30°.

Ainsi, alors que la formule de Biot ne pouvait nous permettre de présager quoi que ce

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1887.

soit sur la valeur de l'azimuth qui rend minima l'intensité lumineuse, nous y arrivons au contraire très facilement avec notre formule.

De plus, nous voyons que plus l'épaisseur de quartz est faible, moins les valeurs de s_m diffèrent entre elles, pour les divers groupes de couleurs complémentaires du spectre.

D'où cette conséquence qu'avec des lames minces ε, on doit obtenir simultanément l'extinction de toutes les couleurs du spectre pour l'azimuth $s_m = 23°,537\ \varepsilon$; par conséquent, que la *lumière blanche ne se conduit pas autrement dans ce cas qu'une lumière monochromatique*.

Pour le démontrer, il suffit de faire arriver un rayon de lumière blanche polarisée sur un prisme d'essence de térébenthine, de 2 à 3 centimètres à la base. On constate que le spectre tout entier s'éteint simultanément pour un même azimuth de l'analyseur.

Du reste, c'est à cette conséquence que l'on on était déjà arrivé dans l'étude des lames minces, lorsque l'on disait :

« Une lame mince ne produit sur un rayon (de lumière blanche) rectilignement polarisé d'autre effet que de faire tourner le plan de polarisation, et le pouvoir rotatoire de cette lame est

$$\rho = \frac{2k}{1+k^2},$$

quantité dont la plus grande valeur correspond à $k = 1$. » (Verdet, *Optique*.)

Dans cette formule, k est compris entre 0 et 1. C'est une quantité indéterminée. Par conséquent, cette formule ne nous fait nullement connaître la rotation du plan de polarisation dans le cas des lames minces de quartz par exemple.

D'après l'analyse que nous venons de développer, au contraire, nous voyons que la rotation du plan de polarisation pour *la lumière blanche* dans le cas des lames minces de quartz sera représentée par la formule

$$\rho = 23°,537 . \varepsilon,$$

ε étant l'épaisseur de quartz, et 23°,537 l'azimuth de l'analyseur qui donne le minimum d'éclairement pour une épaisseur de 1 millimètre.

De sorte que, pour une substance quelconque, α représentant l'azimuth de l'analyseur correspondant au minimum d'éclairement obtenu comme Biot l'a fait pour le quartz, on aura avec la *lumière blanche* pour de faibles épaisseurs ou des solutions peu concentrées,

$$\rho = \alpha . \varepsilon.$$

C'est en se basant en réalité sur cette formule que l'on détermine à l'aide du saccharimètre à teinte sensible le pouvoir rotatoire des liquides en opérant avec de la lumière blanche.

Si nous pouvons montrer, grâce à notre formule, que la lumière blanche se conduit comme une véritable lumière monochromatique dans le cas des lames minces, nous voyons de même qu'au fur et à mesure que l'épaisseur des lames va en augmentant, l'intensité du rayon extraordinaire s'écarte de plus en plus d'un minimum d'éclairement.

Il n'y a véritablement de minimum d'éclairement, nous l'avons montré, qui si tous les groupes de termes $i_\lambda \sin^2 \alpha + i_{\lambda'} \sin^2 (\delta - \alpha)$ passent simultanément par leur valeur minima pour une même valeur de s_m. C'est ce qui a lieu en particulier pour des lames minces.

Mais, d'après le tableau que nous avons donné précédemment, les valeurs de s_m sont déjà sensiblement inégales entre elles pour une épaisseur de quartz de 1 millimètre. Ainsi, pour les groupes de couleurs complémentaires

760,4 et 507,5, on a $s_m = 21°,24$,

et pour

565 et 465 on a $s_m = 30°,33$.

De sorte qu'il y a déjà une différence de 9° dans les valeurs de l'azimuth de l'analy-

seur qui conduirait aux intensités minima des premiers et des derniers groupes de couleurs. Avec une épaisseur de 2 millimètres, cette différence serait de 18°, etc...

D'où l'explication de la disparition du minimum d'éclairement du rayon extraordinaire avec l'épaisseur du quartz, puisqu'il faut, pour que ce minimum ait lieu réellement, que les groupes $[i_\lambda \sin^2 \alpha + i_{\lambda'} \sin^2(\delta - \alpha)]$ passent simultanément par leur valeur minima pour un même azimuth de l'analyseur.

On voit que nous sommes ainsi arrivé facilement à l'explication du minimum d'éclairement découvert par Biot. Voyons maintenant l'explication de la coloration des images que nous pouvons donner.

Pour Arago, Biot et tous les physiciens, les deux images ordinaire et extraordinaire colorées sont complémentaires et les *intensités* de ces deux images *colorées complémentaires* sont représentées par les formules de Biot :

$$E = R \sin^2(\rho_r - s) + \ldots\ldots\ldots + V \sin^2(\rho_v - s)$$
$$O = R \cos^2(\rho_r - s) + \ldots\ldots\ldots + V \cos^2(\rho_v - s).$$

La meilleure preuve que l'on donnait de l'exactitude de ces deux formules, comme représentant les *intensités des couleurs complémentaires*, est qu'en les ajoutant on avait :

$$O + E = R + \ldots\ldots\ldots + V,$$

c'est-à-dire de la lumière blanche, comme le prouve l'expérience.

Il est facile de voir que la première formule représentant l'intensité *colorante* de l'image ordinaire, la seconde formule ne saurait représenter l'intensité *colorante* de l'*image extraordinaire*. En effet, pour que deux images colorées soient complémentaires, c'est-à-dire donnent du blanc, il faut que les intensités colorantes soient *du même ordre de grandeur ;* c'est ce qui résulte nettement des recherches de Helmholtz sur la lumière blanche.

C'est ainsi que du bleu verdâtre et du rouge donneront l'impression du blanc si le bleu vert est très intense en même temps que le rouge, ou si les deux intensités diminuent simultanément. Or, jamais cette condition ne saurait être satisfaite, si l'intensité colorante d'une des images étant représentée par des sinus, l'autre, qui doit être complémentaire, est représentée par des cosinus.

Pour être dans tous les cas du même ordre de grandeur, les intensités *colorantes* devront être toutes les deux représentées soit par des sinus, soit par des cosinus.

D'un autre côté, l'exactitude de l'intensité lumineuse de l'image ordinaire ne pouvant être mise en doute par suite de la théorie de Fresnel, il s'ensuit que la formule doit être nécessairement écrite sous une autre forme, de manière à représenter et la coloration d'une part et l'intensité lumineuse d'autre part.

C'est précisément ce que nous avons fait lorsque partant des formules

$$E = \Sigma\,[i_\lambda \sin^2 \alpha + i_{\lambda'} \sin^2(\delta - \alpha)]$$
$$O = \Sigma\,[i_\lambda \cos^2 \alpha + i_{\lambda'} \cos^2(\delta - \alpha)],$$

nous avons substitué à celles-ci, dans le cas d'une seule bande noire dans le spectre, les suivantes :

$$E = i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2}\Sigma\,(i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1})\,[1 - \cos\delta_1 \cos(\delta_1 - 2\alpha_1)]$$

$$O = i_\lambda \sin^2 \delta + (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \frac{1}{2}\Sigma\,(i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1})\,[1 + \cos\delta_1 \cos(\delta_1 - 2\alpha_1)],$$

formules qui donnent toujours

$$O + E = \Sigma\,[i_\lambda + i_{\lambda'}],$$

c'est-à-dire du blanc, i_λ et $i_{\lambda'}$ étant deux pinceaux de couleurs complémentaires au sens que Helmholtz leur a donné.

Mais on voit qu'en écrivant ainsi ces formules, on satisfait à cette condition fondamen-

tale à laquelle ni Arago ni Biot n'ont songé : que les couleurs complémentaires soient du même ordre de grandeur, savoir $i_{\lambda'} \sin^2 \delta$ et $i_\lambda \sin^2 \delta$.

En vain l'on objecterait que Biot a démontré expérimentalement l'exactitude de ses formules donnant la coloration ; il suffit de se reporter à ses Mémoires pour constater que lui-même, comme il le dit, a cherché à vérifier pour différents azimuths et différentes épaisseurs de quartz la coloration des images d'une façon générale et non l'*intensité lumineuse* de ces images. Or, les formules de Biot donnent l'intensité, tandis que ses recherches n'ont porté que sur la vérification de la coloration.

Donc, si dans la somme des termes qui entrent dans l'image extraordinaire

$$E = R \sin^2(\rho_v - s) + J \sin^2(\rho_j - s) + \ldots\ldots + V \sin^2(\rho_v - s),$$

il en est qui, pour un azimuth de l'analyseur, une certaine épaisseur de quartz et une *intensité lumineuse déterminée*, donnent deux à deux l'impression du blanc conformément aux recherches de Helmholtz ; il en résulte que ces groupes de termes ne sauraient intervenir pour donner la coloration. Cependant Biot ajoute tous les termes. On doit donc en conclure qu'il opère comme un calculateur qui, dans une addition, n'aurait pas soin de faire préalablement disparaître les termes qui s'annulent.

Cette première conséquence ne met pas en défaut les formules de Biot en tant que donnant la coloration ; elle montre plutôt l'inconvénient de ces formules qui ne permettent pas de prévoir le ou les termes principaux qui restent pour donner la coloration et par suite l'indiquer, comme on peut immédiatement indiquer la couleur qui disparaît pour un azimuth déterminé de l'analyseur.

Mais il s'agit de savoir si ces formules, en tant que donnant la coloration, sont compatibles avec les recherches de Helmholtz sur la lumière blanche.

La coloration, d'après les formules de Biot, est uniquement fonction et de l'épaisseur du quartz et de l'azimuth de l'analyseur, mais elle est indépendante de l'intensité absolue de la lumière incidente.

Or, les couleurs complémentaires, pour donner du blanc, doivent être mélangées dans les rapports suivants, d'après Helmholtz (1) :

Groupe de couleurs complémentaires.		Rapport d'intensité de la 2e couleur à la 1re. Lumière vive.	Lumière faible.
Violet	Jaune verdâtre	10	5
Indigo	Jaune	4	3
Bleu	Orangé	1	1
Bleu verdâtre	Rouge	0,44	0,44

La conséquence de ces observations est la suivante :

Pour une intensité lumineuse donnée, une certaine épaisseur de quartz et un azimuth convenable de l'analyseur, un certain nombre de groupes de couleurs complémentaires donneront l'impression du blanc et n'interviendront pas pour colorer l'image extraordinaire, mais en faisant varier l'intensité lumineuse, les proportions des couleurs qui donnent du blanc variant, il en résulte que certaines couleurs interviendront en plus en une certaine proportion dans la coloration primitive qui, par suite, pourra être modifiée.

Donc, les recherches de Helmholtz nous conduisent à la variation possible de la coloration avec l'intensité lumineuse pour une même épaisseur de quartz et un même azimuth de l'analyseur. Les formules de Biot, ne permettant pas de prévoir ce résultat, doivent donc être modifiées.

Mais le résultat que nous annonçons n'a-t-il pas depuis longtemps été observé par les expérimentateurs ? Lorsque, dans les recherches saccharimétriques, on se sert du saccharimètre à teinte sensible, il est facile d'assister à la variation continue de l'impression que laisse la teinte sensible lorsque varie l'intensité lumineuse d'un bec de gaz par

(1) Daguin (*Physiq. apt.*, p. 214, 3e édition).

exemple. Or, ce résultat, absolument inintelligible avec les formules de Biot, s'explique facilement par l'interprétation appropriée des recherches de Helmholtz aux images colorées d'Arago, et par les formules que nous avons données, dans le cas d'une seule bande noire, dans notre premier article, savoir :

$$(3)\quad \begin{aligned} E &= i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] + V \sin^2 (\rho_v - s) \\ O &= i_\lambda \sin^2 \delta + (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 + \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] + V \cos^2 (\rho_v - s). \end{aligned}$$

Ce sont ces formules que nous allons maintenant discuter.

V, comme nous l'avons vu, désigne l'ensemble des termes qui, pour une intensité déterminée, n'ont pas leurs correspondants, de manière à former avec ceux-ci de la lumière blanche. Par conséquent, nos formules nous conduisent à ce premier résultat, conforme à la conclusion à laquelle nous sommes arrivé par la discussion des expériences de Helmholtz, que la *coloration est fonction de l'intensité lumineuse de la lumière incidente*. Ou plutôt que la coloration dans le cas d'une seule bande noire, pour une même épaisseur de quartz et un même azimuth de l'analyseur, est fonction d'un premier terme $i_{\lambda'} \sin^2 \delta$, indépendant de l'intensité lumineuse, et d'un second terme $V \sin^2 (\rho_v - s)$, qui en dépend au contraire.

Supposons que ces seconds termes soient négligeables, comme première approximation par rapport aux premiers, les formules générales se réduiront, dans le cas d'une seule bande noire, à

$$(2\ ter)\quad \begin{aligned} E &= i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda_1'}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)] \\ O &= i_\lambda \sin^2 \delta + (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 + \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1)]. \end{aligned}$$

Ces formules nous montrent qu'il y a une distinction fondamentale à établir dans les images d'Arago entre la *coloration* et l'*intensité lumineuse*.

Les intensités de *coloration* des images ordinaire et extraordinaire sont du même ordre de grandeur $i_\lambda \sin^2 \delta$ et $i_{\lambda'} \sin^2 \delta$. Par suite, si elles sont en outre complémentaires, elles peuvent donner du blanc par addition. En effet, on a :

$$i_{\lambda'} \sin^2 \delta + i_\lambda \sin^2 \delta = (i_\lambda + i_{\lambda'}) \sin^2 \delta.$$

Or, i_λ et $i_{\lambda'}$ sont deux faisceaux de couleurs complémentaires pris en proportions convenables pour donner du blanc comme dans les expériences de Helmholtz.

Quant à la différence d'intensité des deux images, on a, sachant que $i_\lambda = i_{\lambda'}$,

$$O - E = (i_\lambda + i_{\lambda'}) \cos^2 \delta + \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2 \alpha_1),$$

c'est-à-dire, comme on voit, de la lumière blanche représentée par les groupes de termes $(i_\lambda + i_{\lambda'})$. Or l'existence de cette lumière blanche a été complètement démontrée par nous dans notre premier article, et résulte, comme on le voit *à priori*, de ce fait que l'intensité lumineuse de l'image extraordinaire pouvant être aussi faible qu'on peut l'imaginer si l'on prend des lames de quartz suffisamment minces, par suite la coloration, il en résultera que l'intensité colorante de l'image complémentaire ordinaire devra être aussi très faible, et comme l'intensité totale de cette image est sensiblement égale à la lumière incidente, l'excès de l'intensité de l'une sur l'autre est bien dû à de la lumière blanche. Voilà donc comment l'on pouvait démontrer *à priori* l'existence de la lumière blanche dans les images colorées d'Arago.

Existe-t-il maintenant une relation quelconque entre l'apparition d'une bande noire dans le spectre de l'image extraordinaire et sa coloration ? Biot n'y a même pas pensé ; mais il est extraordinaire qu'après les expériences de Foucault et Fizeau, qui les pre-

miers, indiquèrent l'usage des bandes noires pour la détermination exacte des pouvoirs rotatoires, on n'ait pas songé à comparer la position des bandes noires à la couleur des images de l'analyseur. Il est vrai que par les formules de Biot on n'était pas porté à prévoir une telle relation, puisqu'on déterminait la coloration d'après les couleurs simples restantes et non d'après celles qui disparaissent. Montrons tout d'abord qu'une telle relation doit exister, en cherchant à vérifier les lois d'Arago.

VÉRIFICATION DES LOIS D'ARAGO.

1re loi : *Les teintes des images se reproduisent quand on fait tourner l'analyseur de 180°.*

2e loi : *Les couleurs des deux images s'échangent par une rotation de 90°.*

Les lois d'Arago n'ont été vérifiées jusqu'ici que d'une façon absolument empirique, en se basant uniquement sur l'impression des couleurs sur l'observateur. Or, rien n'est plus aléatoire. Si l'on observe le rouge orangé, par exemple, il est impossible d'avoir la certitude, après une rotation de 180°, que l'on sera encore en présence du même rouge orangé exactement. La même observation s'applique à la dernière loi. Car s'il y a échange du rouge et du vert, il est impossible de savoir quelle partie du rouge s'échange avec quelle partie du vert, si ce sont celles qui donneraient exactement du blanc.

Quand on fait l'observation sans idée préconçue, comme ne le fit pas Biot, qui jamais ne dépassait dans ses mesures une rotation de 90°, on ne retombe jamais sur ce qu'on croit être la même teinte par une rotation exacte de 180°. Ainsi, avec une épaisseur de $2^{mm},068$ pour le violet-indigo, qui est la couleur la plus sensible, nous avons obtenu dans le premier cas 46°, et dans le second cas 232°, au lieu de $46° + 180° = 226°$. Or, nous pourrions nous demander si la légère différence observée n'était pas due à une inexactitude de la loi d'Arago, inexactitude pouvant s'accroître avec l'épaisseur. Mais avec l'épaisseur disparaît le violet indigo et la teinte sensible. Par suite, la vérification de la loi d'Arago est pour ainsi dire impossible passé une certaine épaisseur, par l'examen seul de la coloration qui elle-même tend vers le blanc. On voit donc que la loi d'Arago n'a jamais été soumise à une vérification rationnelle, et cependant cette loi est très importante, car à elle se rattache l'exactitude de la proportionnalité de la rotation du plan de polarisation en fonction de l'épaisseur.

Si l'on examine la position des raies noires dans le spectre, comme nous l'avons déjà fait (1), on voit que l'analyseur étant à l'extinction du polariseur, et le quartz intercalé d'une épaisseur de $27^{mm},875$, les bandes noires occupant dans le spectre les positions suivantes de notre micromètre.

E...... $44^d,5$........ $86^d,5$....... $134^d,5$....... $182^d,5$

occuperont, après une rotation de 180°, les positions

E...... $43^d,5$........ $86^d,0$....... $135^d,0$....... $181^d,5$.

Donc, si l'on admet que la coloration des images est *uniquement fonction de la position des bandes noires dans le spectre*, on aura une vérification rigoureuse de la première loi d'Arago pour toutes les épaisseurs. Ceci est général et non particulier à cette épaisseur.

Examinons maintenant ce qui se passe pour une rotation de 90°; c'est la deuxième loi d'Arago.

En examinant comparativement les images ordinaire et extraordinaire pour l'azimuth zéro, et l'image extraordinaire pour l'azimuth 90°, on aura pour les raies noires les positions suivantes dans le spectre des images ordinaire et extraordinaire, pour une épaisseur de $27^{mm},875$:

---

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1887.

Azimuth.									
Zéro	O.......	$26^d,5$		$66^d,5$		$109^d,5$		$157^d,5$	
	E.......		$44^d,5$		$86^d,5$		$134^d,5$		182^d5
90°	E.......	$24^d,5$		$65^d,5$		$111^d,5$		$159^d,5$	

et, pour une épaisseur de $14^{mm},492$:

Zéro	O.......	$40^d,5$		$125^d,5$	
	E.......		$80^d,5$		$166^d,5$
90°	E.......	$39^d,5$		$126^d,0$	

Donc, si la coloration est toujours intimement liée à la position des raies dans le spectre, après une rotation de 90°, l'image extraordinaire prendra la teinte de l'image ordinaire, et réciproquement. Les lois d'Arago seront donc ainsi démontrées.

Et nous avons en même temps la preuve qu'il existe une relation entre la coloration des images et la position des raies noires dans le spectre de celles-ci.

Examinons donc ce qui se passe lorsqu'on est en présence *de lames minces de quartz*. Dans ces conditions, on n'observe aucune bande noire, comme le montre l'expérience.

Nos formules générales

$$(2)\quad \begin{aligned} E &= \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda + i_{\lambda'})[1 - \cos\delta\cos(\delta - 2\alpha)] + \frac{1}{2}\Sigma(i_{\lambda'} - i_\lambda)\sin\delta\sin(\delta - 2\alpha) \\ O &= \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda + i_{\lambda'})[1 + \cos\delta\cos(\delta - 2\alpha)] + \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda - i_{\lambda'})\sin\delta\sin(\delta - 2\alpha), \end{aligned}$$

s'il n'y a des bandes noires, c'est-à-dire pas d'extinction d'une couleur simple, donneront pour tous les groupes de couleurs complémentaires $i_{\lambda'} - i_\lambda = 0$, d'où

$$E = \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda + i_{\lambda'})[1 - \cos\delta\cos(\delta - 2\alpha)]$$

$$O = \frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda + i_{\lambda'})[1 + \cos\delta\cos(\delta - 2\alpha)],$$

c'est-à-dire que les images seront *incolores*. Donc l'*absence de bande noire dans le spectre d'une image est l'indice d'une lumière blanche*. C'est, pour ainsi dire, l'inverse de ce que l'on observe avec les lames très épaisses, où la multiplicité des bandes noires est l'indice aussi d'une lumière blanche.

L'absence de coloration des images dans le cas des lames minces était connue, comme nous l'avons déjà rappelé, mais on voit combien facilement nous arrivons à cette démonstration par nos formules.

Si la loi que nous venons de formuler est exacte, il en résultera qu'en s'adressant à des quartz assez peu épais pour ne pas donner à la fois une bande noire dans l'image extraordinaire et dans l'image ordinaire, celle sans bande noire paraîtra sensiblement incolore.

Et qu'à une image nettement colorée, pour des azimuths de l'analyseur présentant des bandes noires dans son spectre, succédera de la lumière sensiblement blanche pour des azimuths auxquels ne répondra aucune bande noire.

Nos formules (2 *ter*) nous rendent nettement compte de ce fait. En effet, l'intensité de la lumière blanche dans l'*image à bande noire* est représentée par

$$\frac{1}{2}\Sigma(i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1})[1 - \cos\delta_1\cos(\delta_1 - 2\alpha_1)],$$

quantité voisine de zéro quand les lames sont minces et qui, par suite, n'empêche pas d'apprécier la teinte $i_{\lambda'}\sin^2\delta$.

Au contraire, l'intensité de la lumière blanche dans l'*image sans bande noire* étant représentée par

$$\frac{1}{2}\Sigma(i_{\lambda_1}+i_{\lambda'_1})\,[1+\cos\delta_1\cos(\delta_1-2\alpha_1)],$$

cette expression a une valeur comprise entre la moitié de l'intensité de la lumière blanche incidente $\frac{1}{2}\Sigma(i_\lambda+i_{\lambda'})$ et cette intensité elle-même $\Sigma(i_\lambda+i_{\lambda'})$, quand l'épaisseur est très faible. Par conséquent, une intensité par rapport à laquelle $i_\lambda \sin^2\delta$ est négligeable; d'où l'explication de ce fait que l'image ordinaire doit paraître incolore, tant qu'elle ne présente pas de bande noire.

Pour une épaisseur déterminée de quartz, il est facile de déterminer l'apparition d'une bande noire dans le rouge (A) et sa disparition dans le violet (L); par suite, les différences des azimuths de l'analyseur pour lesquels la bande noire existera dans le spectre de l'image, qui, suivant notre théorie, fournira une coloration nettement définie à laquelle succédera une coloration indécise, blanchâtre, pour des azimuths correspondant à la disparition des bandes noires.

Ainsi, d'après les observations de Biot, observations que nous citons afin que l'on ne puisse pas croire que nous ayons été influencé par notre théorie dans l'appréciation des couleurs, on a le tableau suivant :

Quartz, $0^{mm},400$ (1).

		Teintes du rayon extraordinaire.
Azimuths de l'analyseur.	de 0° à 20°...	Bleu, bleu violacé, rouge jaunâtre, jaune pâle.
	de 30° à 160°...	Jaune très pâle, blanc à peine jaunâtre, blanc, blanc bleuâtre.

Donc, d'après cette observation de Biot, on n'est nettement fixé sur la coloration que pour un arc d'environ 20°.

Les recherches de Soret et Sarasin ayant fixé pour le quartz à 12°,68 et 55°,88 les pouvoirs rotatoires des raies (A) et (L) de Fraünhoefer, il en résulte qu'avec un quartz de $0^{mm},400$ on aura pour ces deux raies :

$$0^{mm},400\times 12°,68 = 5°,07,$$
$$0^{mm},400\times 55°,88 = 22°,35,$$

c'est-à-dire qu'avec cette épaisseur de quartz, pour passer de la raie (A) à la raie (L), il faudrait faire varier l'azimuth de l'analyseur d'un angle de

$$22°,35 - 5°,07 = 17°,28,$$

c'est-à-dire que les bandes noires existent dans le spectre visible pendant un arc de 17°,28 qui est sensiblement égal à l'arc de 20°, pendant lequel les teintes du rayon extraordinaire sont très nettes.

Avec un quartz de $1^{mm},184$, Biot a encore donné l'observation suivante :

Quartz de $1^{mm},184$ (2).

		Teintes du rayon extraordinaire.
Azimuths de l'analyseur.	de 10° à 65°...	Bleu très sombre, indigo violacé, rouge un peu jaunâtre, jaune (60°), jaune pâle (65°).
	de 65° à 190°...	Jaune pâle, blanc jaunâtre, blanc, blanc bleuâtre, bleu blanchâtre (175°), bleu un peu blanchâtre.

Donc, c'est pendant un arc de 55° que les teintes du rayon extraordinaire sont très nettes. Or, l'arc pendant lequel les bandes noires traversent le spectre est donné par la formule

$$(55°,88 - 12°,68)\times 1^{mm},184 = 51°,15.$$

---

(1) *Mémoires de l'Institut*, année 1812, p. 221.
(2) *Mémoires de l'Institut*, année 1812, p. 225.

Ces exemples, que nous tirons des anciennes observations de Biot, en même temps qu'ils vérifient de la façon la plus complète les déductions de nos formules, vérifient une fois de plus l'existence de la lumière blanche que nous avons montrée dans notre premier article. Mais ici, ce n'est pas avec une épaisseur très faible de quartz que nous constatons la présence de la lumière blanche, mais encore avec une épaisseur de $1^{mm},184$ et d'après les propres observations de Biot. Ces observations, absolument en contradiction avec la théorie des couleurs complémentaires d'Arago, impossibles à interpréter, résultent au contraire nettement des formules que nous avons données et en sont une conséquence naturelle.

Il nous reste enfin à nous étendre sur la coloration des images, en particulier de l'image extraordinaire.

La formule de Biot donne :

$$E = R \sin^2(\rho_r - s) + \ldots\ldots\ldots + V \sin^2(\rho_v - s).$$

Cette formule, comme nous l'avons déjà dit, fait bien connaître la couleur qui disparaît pour une épaisseur de quartz et un azimuth de l'analyseur, mais elle laisse indéterminés les termes qui restent pour donner réellement la coloration. En effet, nous avons montré que certains groupes de termes s'associaient pour donner l'impression du blanc. Par suite, ceux-ci ne doivent pas intervenir dans la coloration, ce qui est en contradiction absolue avec ce qui était enseigné jusqu'ici pour expliquer la coloration :

« Les images ordinaire et extraordinaire sont formées par la superposition des images ordinaire et extraordinaire de chaque lumière simple, et celles-ci étant inégales, celles-là seront colorées. »

Cette explication de la coloration était indépendante de l'épaisseur du quartz, c'est-à-dire du nombre de bandes noires observées dans le spectre de l'image.

Pour bien montrer ce qu'est la coloration et sa relation avec les bandes noires du spectre, nous examinerons d'abord le cas d'une épaisseur de quartz (jusqu'à $4^{mm},5$) ne donnant naissance qu'à une seule bande noire à la fois.

Notre formule générale (3) nous donne dans ce cas pour l'image extraordinaire :

$$E = i_{\lambda'} \sin^2 \delta + \text{bande noire } \lambda + \frac{1}{2} \Sigma (i_{\lambda_1} + i_{\lambda'_1}) [1 - \cos \delta_1 \cos (\delta_1 - 2\alpha_1)] + V \sin^2 (\rho_v - s).$$

La coloration est ici représentée par les deux termes

$$i_{\lambda'} \sin^2 \delta + V \sin^2 (\rho_v - s).$$

Le premier est indépendant de l'intensité de la source lumineuse; le second, au contraire, comme nous l'avons vu, dépend de l'intensité de la source et comprend les couleurs (en très-petit nombre), comme le vert pur par exemple, qui ne peuvent être associées, d'après Helmholtz, à d'autres couleurs pour donner du blanc parfait.

Si, comme première approximation, nous supposons le second terme négligeable par rapport au premier, on voit que nous connaîtrons immédiatement le *terme principal de la coloration* et que nous pourrons formuler cette loi :

Pour toutes les épaisseurs de quartz auxquelles ne répond qu'une seule bande noire dans le spectre de l'image, la *coloration est sensiblement monochromatique, et sensiblement complémentaire de la couleur éteinte représentée par une bande noire dans le spectre.*

Or comme on connaît immédiatement, pour une certaine épaisseur de quartz et un azimuth de l'analyseur, la couleur simple éteinte, il suffira d'en prendre la complémentaire pour connaître d'une façon très approchée la coloration de l'image dans l'analyseur.

Telle est la solution à laquelle nous sommes conduit par nos formules.

Voyons si les propres observations de Biot la justifient. L'appréciation de la teinte est de Biot, la détermination de la position de la bande noire dans le spectre de l'image est de nous.

Epaisseur de quartz de 3^{mm},478 (1).

AZIMUTH de la SECTION PRINCIPALE du rhomboèdre.	TEINTE DU RAYON EXTRAORDINAIRE.	POSITION DE LA BANDE NOIRE DANS LE SPECTRE.
0°	Blanc sensiblement.	
10°	Blanc à peine bleuâtre.	
20°	Blanc à peine bleuâtre.	
30°	Bleu blanchâtre.	
40°	Bleu.	11° 30′
50°	Indigo.	14° 22′
60°	Indigo.	17° 15′, (C) orangé.
70°	Indigo superbe et pur de teinte.	20° 08′, orangé jaune. 21° 40′, (D).
80°	Indigo violacé très sombre (gris de lin).	23° 00′, 23° 54′, limite du jaune et du vert.
85°	Violacé rougeâtre.	24° 26′, commencement du vert.
90°	Rouge violacé.	27° 28′, (E) milieu du vert.
100°	Rouge pourpre.	28° 45′, (*b*) dernier tiers du vert.
110°	Rouge jaunâtre.	31° 38′, limite du vert et du bleu. 32° 30′, (F).
120°	Orangé.	34° 34′, bleu.
130°	Jaune.	37° 22′, indigo.
140°	Jaune clair.	40° 15′.
150°	Jaune clair.	42° 15′ (G) indigo.
160°	Jaune clair.	46°.
170°	Blanc à peine jaunâtre.	
175°	Blanc sensiblement.	
180°	Blanc sensiblement.	

Cette observation justifie tout ce que nous avons formulé jusqu'ici, à savoir que l'apparition du blanc, même avec un quartz de 3^{mm},478, correspond à la disparition des bandes noires du spectre visible, et que la teinte de l'image est sensiblement complémentaire de la couleur éteinte du spectre.

ÉPAISSEUR (2).	TEINTE.	POSITIONS DES BANDES NOIRES DANS LE SPECTRE.
mill.		
3,478	Blanc sensiblement. (Biot.)	Ultra-violet.
3,810	Jaune.	Extrême violet.
4,22	Orangé. (Q.)	211^{d},5 (G). Indigo.
5,044	Orangé brillant.	160^{d}. Premier tiers du bleu.
5,985	Rouge éclatant.	120^{d}. Dernier tiers du vert.
6,622	Rouge. (Q.)	98^{d}. Milieu du vert (E = 99°,5).
,082	Pourpre.	85^{d}. Premier tiers du vert. 2^{e} raie noire sur (H) invisible.
9,102	Vert superbe.	47^{d}. Jaune orangé. 197^{d}. Bleu indigo.
10,124	Vert un peu blanchâtre.	34^{d}. Orangé. 155^{d}. Commencement du bleu.
11,971	Rouge pâle jaunâtre.	21^{d}. (B) Fin du rouge. 120^{d}. Dernier tiers du vert.
13,416	Rouge.	18^{d}. Obscurité. Milieu du rouge. 94^{d}. Presque milieu du vert. 219^{d}. Indigo.

(1) Page 227 (*Mémoires de l'Institut*, année 1812).— (2) *Mémoires de l'Institut*, année 1812, janvier.

Il résulte donc de l'analyse que nous avons donnée jusqu'ici que la détermination de la coloration se ramène au relevé de la position des bandes noires dans le spectre ; chacune indiquant une couleur complémentaire de celle qu'elle recouvre. Le dernier tableau de la page 1198 montre les chiffres représentant les divisions de notre micromètre, comme nous l'avons indiqué dans notre article d'avril 1887 (*Moniteur scientifique*).

Il nous est facile d'interpréter tous ces résultats.

Nous avons précédemment montré qu'*aucune coloration sensible ne répond à la position de la bande noire dans la partie invisible du spectre*, c'est-à-dire pour les rayons chimiques et calorifiques, et qu'au contraire, jusqu'à une certaine épaisseur, on obtient une teinte complémentaire de la couleur du spectre visible recouvert par la bande noire.

D'après cela, on voit que cette règle permet de déterminer la couleur jusqu'à une épaisseur de 7mm,082, les bandes noires autres que celles indiquées se trouvant dans la partie invisible du spectre. Il en est de même pour l'épaisseur de 7mm,082.

Si nous passons à l'épaisseur de 13mm,416, nous voyons que les deux bandes extrêmes sont voisines de la partie invisible du spectre. Donc, à ces deux bandes ne doit correspondre aucune coloration sensible : par conséquent, les choses se passent comme si l'on n'avait qu'une bande noire sur la division 94 du spectre, c'est-à-dire sur le milieu du vert ; par suite, on aura la couleur complémentaire de l'image, c'est-à-dire du rouge.

Pour l'épaisseur de 11mm,971, la bande noire principale est sur le dernier tiers du vert, c'est-à-dire correspond à la fin du rouge.

La seconde bande est encore à la limite du spectre visible et, par suite, ne modifie que légèrement, en introduisant un peu de vert, sa couleur complémentaire. Cette partie de rouge et de vert donne l'impression du jaune, couleur intermédiaire, d'où la couleur finale obscure rouge jaunâtre.

Cet exemple nous semble absolument topique, ainsi que le premier de 13mm,416, pour montrer que, contrairement à l'opinion de Biot, il ne faut voir dans la présence d'une bande noire, non pas une couleur éteinte, mais seulement une couleur (complémentaire) développée. Ainsi l'obscurité couvre tout le rouge sensiblement avec une épaisseur de 13mm,416 ; cependant la couleur finale est du rouge. Il en est encore de même avec une épaisseur de 11mm,971 : la bande noire est à la fin du rouge, et cependant le rouge est la couleur qui domine ; tandis qu'avec les formules de Biot, puisqu'il y avait extinction presque absolue du rouge, cette couleur devait disparaître.

Tous ces faits, au contraire, sont absolument expliqués lorsque nous formulons cette loi : Qu'à une bande noire du spectre correspond dans l'analyseur une couleur complémentaire. Celle-ci entre comme terme principal de la coloration, le terme $V \sin^2 (\rho_v - s)$ paraissant, d'après les exemples que nous avons cités, n'avoir qu'une valeur secondaire qu'il resterait à déterminer.

LES ALCALOIDES DES FEUILLES DE COCA (1)

Par O. Hesse.

D'après les observations que j'ai faites sur ce sujet, rien, que je sache, n'est de nature à confirmer l'opinion émise par Stockman que la cocaïne amorphe est une solution de cocaïne véritable dans l'hygrine ; bien que la base amorphe puisse contenir un peu d'hygrine résultant de la décomposition d'une petite quantité de l'une ou de l'autre base du coca, et que de l'hygrine puisse en être séparée par la distillation prolongée avec de l'eau, ce qui est dû à ce qu'elle se forme graduellement jusqu'à complète décomposition de la base amorphe.

Comme la solution étendue d'hygrine dans l'acide chlorhydrique possède une fluorescence bleue intense, ce caractère fournira le moyen de s'assurer si l'hygrine existe dans les feuilles de coca.

---

(1) *Pharm Journ.*, 23 juillet 1887.

A cet effet, il est besoin seulement d'humecter avec de l'ammoniaque les feuilles finement divisées, et d'agiter avec de l'éther; puis on extrait les bases enlevées, en agitant la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique dilué. Lorsqu'on opère de cette façon sur des feuilles saines, la solution acide qu'on obtient ne présente pas tout d'abord de fluorescence, mais au bout de quelque temps elle devient peu à peu nettement fluorescente, ce qui prouve que l'hygrine est un produit de décomposition subséquente.

L'hygrine est séparée des solutions acides, par l'ammoniaque ou une solution de soude caustique, à l'état d'une huile incolore, ayant une réaction basique et une odeur particulière que possède quelquefois aussi la cocaïne brute.

Ses solutions dans les acides étendus présente une belle fluorescence bleue. La solution dans un excès d'acide chlorhydrique, mélangée avec du chlorure de chaux et un excès d'ammoniaque, ne donne qu'un trouble laiteux, mais pas de coloration.

Une solution du chlorhydrate ne donne également pas de couleur avec le perchlorure de fer; avec le chlorure d'or, elle donne un précipité huileux jaune, et avec le chlorure de platine un précipité cristallin d'un jaune pâle.

Pour ce qui est de la partie amorphe des bases du coca, qui peut facilement être séparée de la cocaïne, la fluorescence de l'hygrine permet d'y constater la présence ou l'absence de cette base. Le matériel sur lequel j'ai opéré ne renfermait point d'hygrine, et il donna un sel de platine qui, dans deux expériences, fournit 18.26 et 18.44 pour 100 de platine, la quantité d'eau ayant été respectivement 5.00 et 5.50 pour 100. Ces résultats concorderaient d'une manière assez satisfaisante avec la formule $(C^{17}H^{21}NO^{4})^{2}PtCl^{6}H^{2}+3H^{2}O$. De sorte que la base amorphe semblerait avoir la même composition que la cocaïne. Il est évident toutefois, que ce matériel amorphe n'est pas homogène, vu qu'il m'a été possible d'en séparer par précipitation fractionnée une base bien définie, à laquelle j'ai donné le nom de *cocamine*; mais je dois ajouter que jusqu'à présent, je n'ai pu obtenir cette base que d'une variété de coca à petites feuilles.

Cette nouvelle base a la même formule empirique que la cocaïne, $C^{17}H^{21}NO^{4}$. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et après l'évaporation de ces solutions, elle reste à l'état amorphe. Elle se dissout difficilement dans l'essence de pétrole et dans l'eau.

Les acides étendus la dissolvent avec facilité, et l'ammoniaque produit dans ces solutions un précipité de flocons volumineux qui sont formés de cristaux visibles au microscope. Le chlorhydrate de cette base, $C^{17}H^{21}NO^{4}HCl$, est amorphe.

Il a une réaction neutre, il se dissout bien dans l'eau et l'alcool; mais ces solutions deviennent rapidement acides. Séché à 120° centigrades, le sel continue à perdre du poids, et cesse d'être soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide. Par contre, le sel de platine cristallisé $(C^{17}H^{21}NO^{4})^{2}PtCl^{6}H^{2}+4H^{2}O$, perd seulement son eau de cristallisation à cette température.

La cocamine fond vers 80° centigrades, et se décompose quand on chauffe un peu au delà de 100°, ou bien lorsqu'on la fait bouillir avec une solution alcoolique de baryte. Dans ce dernier cas, il se forme un acide, qui cristallise dans l'éther, sous forme d'aiguilles, comme l'acide benzoïque; mais il ne paraît pas être identique avec lui, vu que le sel ammoniacal donne avec l'acétate de plomb un précipité floconneux blanc, et avec le nitrate d'argent un trouble laiteux, qui est remarquable en ce qu'il persiste pendant plusieurs semaines avant qu'un précipité se forme.

Le produit basique obtenu dans cette décomposition ne paraît pas être de l'ecgonine, car bien qu'il se dissolve facilement dans l'eau, qu'il lui communique une réaction basique et qu'il cristallise par évaporation en longues aiguilles plates, je n'ai point réussi à obtenir avec cette base le sel platinique caractéristique de l'ecgonine. Le sel que j'ai obtenu se dissolvait facilement dans l'eau et l'alcool chaud, et se séparait seulement de cette dernière solution en masses globulaires translucides.

En me bornant, pour le moment, à la communication de ces données, je désire en même temps faire connaître mon intention de continuer mes recherches sur ce sujet, et spécialement sur l'hygrine et la cocaïne.

RECHERCHES SUR L'OR

Par Gerhard Kruss.

(*Liebig's Annalen*, t. 237, p. 274, et t. 238, p. 30 et 241.)

I. — Sur les oxydes d'or.

La plupart des faits qui concernent les oxydes d'or ont été publiés dans la première moitié de ce siècle. Les études nombreuses faites à cette époque sur ce sujet avaient surtout pour but la détermination du poids atomique de l'or. Voulant, récemment, reprendre moi-même cette détermination du poids atomique, j'ai été amené à vérifier les travaux de mes devanciers sur les oxydes et je suis arrivé à cette conclusion que beaucoup des résultats publiés sont inexacts. Les degrés d'oxydation de l'or sont moins nombreux qu'on ne l'admet généralement. Dans les ouvrages de chimie minérale, on cite ordinairement comme dérivés oxygénés de l'or les corps suivants : un oxyde aureux Au^2O, un oxyde salin Au^2O^2 ou $Au^2O.Au^2O^3$, un oxyde (oxyde pourpre) à composition inconnue, un oxyde aurique Au^2O^3, un oxyde AuO^2 ou Au^2O^4 et un oxyde Au^2O^5 (oxyde peraurique). Il ressort des recherches que je vais décrire que ce tableau des oxydes d'or est inexact et qu'en réalité il en existe, non pas six, mais simplement trois.

Oxyde aureux.

De nombreuses méthodes ont été décrites pour la préparation de l'oxyde aureux; je vais faire voir qu'aucun de ces procédés ne peut permettre d'obtenir un produit pur, bien que l'existence de l'oxyde aureux ne puisse être mise en doute.

Berzélius (1) a, le premier, fait remarquer que l'or, en dehors de son oxyde Au^2O^3, possède encore un autre degré d'oxydation et qu'il doit exister un oxydule d'or Au^2O. Il l'obtint en chauffant du chlorure aurique $AuCl^3$ neutre à 210° jusqu'à ce qu'il eût perdu 2 atomes de chlore. Ce produit était alors traité par une lessive de potasse étendue et il se précipitait de l'oxydule d'or sous forme de poudre vert foncé très altérable. L'oxydule d'or de Berzélius était constitué par un mélange d'oxydule d'or et d'or, car on a montré que le chlorure d'or chauffé à 210° perd sensiblement plus des 2/3 de son chlore et qu'il perd même peu à peu tout son chlore. D'après cela, un oxydule d'or préparé ainsi au moyen du chlorure doit être mélangé avec de l'or.

Figuier (2) proposa alors de ne décomposer le chlorure aurique qu'à une température de 150°. Mes expériences m'ont montré que, même à cette température, avant que tout le chlorure ne soit décomposé, une partie du chlorure aureux formé se détruit et il se précipite de l'or métallique qui vient alors rendre impur l'oxydule d'or.

Figuier proposa encore un deuxième mode de préparation de l'oxydule d'or : à une solution aqueuse étendue de chlorure aurique neutre, on ajoute une solution de nitrate mercureux. Il se forme un précipité violet foncé d'oxydule d'or Au^2O. L'auteur recommande de ne pas ajouter un excès de nitrate mercureux, car il se produirait du protochlorure de mercure à cause de la présence de l'acide chlorhydrique qui accompagne la réaction : « Il suffit pour cela, dit-il, de ne pas opérer la précipitation complète de l'or et de s'arrêter lorsque la liqueur est encore légèrement colorée en jaune par du chlorure d'or non décomposé. »

J'ai répété exactement l'expérience de Figuier, mais je n'ai jamais pu obtenir un oxydule d'or pur. Il n'est pas douteux qu'il s'en produit dans la réaction, mais il est

(1) Berzélius. *Ann. de Chimie et de Physique* [2], t. 18, p. 151.
(2) Figuier, *Ann. de Chimie et de Physique* [3], t. 11, p. 336.

toujours accompagné de combinaisons mercuriques. J'ai fait, à ce sujet, les expériences suivantes :

Pour pouvoir disposer d'une solution de chlorure aurique parfaitement neutre, je préparai le chlorure intermédiaire Au^2Cl^4 par la méthode de Thomson (1) et je l'abandonnai pendant une semaine dans le vide sur de la chaux sodée qu'on renouvelait fréquemment. Le corps ne devait donc plus contenir de chlore libre ; je le décomposai alors par l'eau bouillante

$$3.Au^2Cl^4 = 4\,AuCl^3 + 2\,Au.$$

C'est cette solution neutre de trichlorure d'or qui fut traitée par le nitrate mercureux. Il se précipita un corps violet noir. Après filtration, la liqueur était encore légèrement jaunâtre ; l'or n'était donc pas précipité complètement, ainsi que le recommandait Figuier. Le précipité fut lavé environ soixante fois sur le filtre avec de l'eau bouillante. Dans la liqueur filtrée, on trouvait toujours du chlore, quoique en petite quantité. Le précipité contenait du mercure et du chlore en quantités facilement décelables ; il en résulte donc que, par la méthode de Figuier, on n'obtient pas d'oxydule d'or pur, mais des produits qui contiennent des quantités sensibles de chlorure de mercure et de sels de mercure basiques. On ne peut éviter la précipitation de chlorure mercureux qui, lorsqu'on porte à l'ébullition, en présence de l'air, abandonne du chlore et se transforme en partie en sel basique (2).

J'ai souvent répété l'expérience en en faisant varier les conditions de température, de concentration des solutions, etc. Je suis toujours arrivé au même résultat. J'ai, dans tous les cas, obtenu un produit contenant 5 et plus pour 100 de mercure.

Un autre procédé indiqué par Figuier pour la préparation de l'oxyde aureux consiste à décomposer, par une longue ébullition avec un alcali ou un carbonate alcalin, une solution neutre de chlorure aureux. Les produits obtenus de cette façon contiennent, comme cinq essais me l'ont montré, environ 80 pour 100 d'oxydule d'or et 20 pour 100 d'or. Par contre, dans un essai, j'ai obtenu un produit plus riche en oxygène que l'oxydule Au^2O.

On obtient encore un oxyde aureux très impur en opérant d'après la dernière méthode proposée par Figuier, méthode qui consiste à faire bouillir la solution de chlorure aurique avec des solutions alcalines d'acétate, de citrate ou de tartrate de potasse. J'ai analysé le produit obtenu de cette façon, et les résultats obtenus montrent bien qu'il est impossible d'arriver ainsi à un corps pur. Il contient toujours de l'or métallique.

Il résulte de ce qui précède qu'aucun des procédés actuellement connus ne permet de préparer de l'oxydule d'or à l'état de pureté. Pour pouvoir déterminer exactement les propriétés de ce corps, il fallait donc trouver une méthode convenable de préparation. Voici comment j'y suis arrivé :

J'ai mis à profit une observation de Schottländer (3) ; si on traite du trichlorure d'or ou ses sels doubles par les 2/3 de la quantité d'acide sulfureux nécessaire pour la réduction complète du chlorure en métal, une partie de l'or se précipite déjà alors que l'autre partie est encore en solution à l'état de trichlorure.

Les bromaurates se comportent d'une autre façon. Quand on les traite par une quantité d'acide sulfureux insuffisante pour la réduction complète, il se forme d'abord des combinaisons solubles dans l'eau, incolores, qui sont stables aux basses températures, et il ne se précipite pas d'or. Voici, par exemple, des résultats d'expériences :

Essai I. — 0 gr. 2623 de bromaurate de potassium sont dissous dans 150 grammes d'eau glacée et on traite par une solution glacée d'acide sulfureux (titre : 1 centimètre cube = 0,000292 grammes SO^2) jusqu'à ce que la couleur rouge sang du bromure dis-

---

(1) Thomson, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. 13, p. 337.

(2) Voyez la façon dont le chlorure mercureux se comporte quand on le traite par l'eau bouillante : Gmelin-Kraut, *Chimie inorganique*, t. 3, p. 785.

(3) *Liebig's Annalen*, t. 217, p. 341.

paraisse peu à peu et que, par addition de quelques gouttes d'acide sulfureux, la décoloration soit complète. Même pendant la titration, on a refroidi avec de la glace. La liqueur incolore obtenue a pu être conservée quelques heures dans la glace sans qu'il se soit précipité de l'or. Il avait fallu 108 cent. cubes 5 d'acide sulfureux.

Essai II. — 1 gr. 3289 de bromaurate de potassium ont été titrés de la même façon avec le même acide sulfureux jusqu'à décoloration de la solution. Il a fallu 536 cent. cubes 1 d'acide sulfureux.

Le tableau suivant montre les résultats du calcul appliqué à ces essais :

ESSAI.	NOMBRE DE GRAMMES de SO^2 employés à la réduction dans les essais.	NOMBRE DE GRAMMES DE SO^2 EMPLOYÉS, d'après le calcul, à la réduction de $Au\,Br^3$, si la réduction doit mener au bromure des oxydes.		
		Au^2O^2.	Au^2O.	Au^4O (?).
I.	0.0317	0.0151	0.0302	0.0378
II.	0.1565	0.0765	0.1531	0.1913

Il résulte de là que dans les solutions obtenues plus haut, il se trouvait du bromure aureux. Pour obtenir de l'oxyde aureux, on a alors, comme plus haut, préparé une plus grande quantité de solution de bromure aureux et on a traité celle-ci par une lessive de potasse étendue. Il se précipita une quantité relativement grande d'hydrate d'oxyde aureux. Après ébullition (pour rassembler l'oxyde en suspension), on filtrait. Le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, ne contenait absolument pas trace d'alcali. Il fut même impossible de reconnaître le potassium par voie spectroscopique.

L'analyse assigna au produit la composition antésimale suivante :

	Calculé pour Au^2O.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Au....................	96.1	96.15	96.24
O	3.9	3.85	3.76

Pour réussir cette préparation, il faut bien refroidir la solution de bromaurate pendant la réduction et mener l'opération rapidement. L'oxyde aureux, à l'état humide, est violet foncé; mais, séché sur de l'anhydride phosphorique, il est violet gris. Fraîchement précipité, il se dissout dans l'eau avec une coloration bleu indigo. Cette solution présente une fluorescence brunâtre. Comme l'oxyde aureux n'est pas soluble dans l'eau bouillante, on peut le précipiter simplement en chauffant sa solution.

La solution de l'oxydule d'or dans l'eau possède un spectre d'absorption bien caractérisé qui offre une bande comprise entre $\lambda = 586,5$ et $\lambda = 587,5$ (1).

L'hydrate d'oxyde aureux fraîchement précipité est soluble dans les solutions d'alcalis caustiques; il est transformé par les acides chlorhydrique et bromhydrique en or métallique et en chlorure ou bromure auriques. Il est indifférent vis-à-vis des autres acides et des dissolvants. Chauffé jusque vers 200°, il ne perd que de l'eau d'hydratation; mais, à une température plus élevée, il commence à perdre de l'oxygène. Il le perd complètement vers 250°.

Oxyde salin Au^2O^2 ou $Au^2O.Au^2O^3$.

Prat (2) a décrit un oxyde d'or auquel il attribua à tort la formule Au^2O^2. Il a indiqué pour sa préparation les conditions suivantes : de l'or dissous dans une eau régale à

(1) Les longueurs d'onde sont comptées en millionièmes de millimètres.
(2) *Comptes rendus*, t. 10 p. 840.

excès d'acide chlorhydrique, mais employée en quantité insuffisante pour le dissoudre complètement, fournit une solution qui, traitée par le bicarbonate de potasse, donne un précipité se redissolvant avec une coloration jaune orange. Cette solution se trouble lorsqu'on la chauffe vers 60° et dépose un hydrate vert olive. Cet hydrate se dessèche en une masse dure presque noire.

Prat analysa ce produit et trouva 8,0 et 7,74 pour 100 d'oxygène, sans, du reste, déterminer la quantité d'or. Il lui donna, en conséquence, la formule Au^2O^2, formule qui correspond à une teneur de 7,53 pour 100 en oxygène.

J'ai répété plusieurs fois l'expérience de Prat, et l'analyse du produit m'a toujours indiqué pour cet oxyde la composition d'un hydrate d'oxyde aurique, de sorte que je ne crois pas que Prat ait eu entre les mains un véritable oxyde Au^2O^2. Si l'on emploie pour la précipitation du bicarbonate de potasse imparfaitement purifié, par exemple un produit commercial qui contient presque toujours des impuretés organiques, poussière, etc., il se fait, pendant la précipitation de l'hydrate d'oxyde aurique, une légère réduction de la solution de chlorure d'or. Le corps que Prat avait obtenu ne devait être qu'un mélange d'hydrate d'oxyde aurique et d'or.

L'existence d'un oxyde Au^2O^2 ne peut cependant être mise en doute. Elle est bien établie par les recherches de Schottländer (1). D'après ce chimiste, on décompose par l'eau le sulfate aureux $AuSO^4$. On traite d'abord ce sel par l'acide sulfurique concentré, dans lequel il est insoluble; le dépôt, séparé de la solution colorée renfermant du sulfate aurique, est essoré sur une plaque de porcelaine dégourdie, puis broyé avec de l'eau. On obtient ainsi un hydrate $3Au^2O^2 + 2H^2O$. Toutefois, je n'ai jamais pu obtenir cet hydrate exempt, d'une part, d'acide sulfurique et, d'autre part, d'or métallique et d'acide aurique.

Je suis arrivé, de la manière suivante, à préparer un oxyde Au^2O^2 pur et non hydraté. On part de l'hydrate aurique pur (voyez plus loin); on le chauffe peu à peu de 110 à 160° en soixante-dix heures. Chauffé ensuite plusieurs heures de 160 à 170°, il conserve un poids constant et l'analyse assigne alors au produit la formule Au^2O^2. Ce corps constitue une poudre fine brun foncé qui possède un reflet violet. On ne peut le conserver que dans un vase desséché par l'anhydride phosphorique.

Oxyde pourpre.

Si l'on soumet un fil d'or à l'action d'une puissante batterie électrique, il brûle avec une flamme verte en déposant un enduit rouge pourpre qui constituerait, d'après Guyton de Morveau (2), un oxyde d'or. Buchner (3) obtint le même oxyde en mélangeant de l'or en feuille mince avec des hydrates ou des nitrates alcalins ou alcalino-terreux, avec de la silice, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de zinc, etc., et chauffant énergiquement; il pensait qu'en mélangeant ainsi l'or avec d'autres corps pour le porter ensuite à une haute température, on favorise son oxydation. Plus tard, Proust (4), Buisson (5), Desmarest (6), Creuzburg (7) obtinrent aussi un oxyde pourpre par réduction partielle de chlorure aurique à l'état naissant. Berzélius (8) lui-même s'occupa de ce corps et lui donna d'abord la formule Au^2O^2, puis Au^2O. Il est, du reste, intéressant de constater que, malgré le grand nombre d'expériences faites sur ce sujet, il n'a jamais été publié une seule analyse de l'oxyde pourpre.

J'ai répété presque toutes les préparations indiquées pour ce produit et je n'ai jamais

(1) *Liebig's Annalen*, t. 217, p. 312.
(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, t. 69, p. 261.
(3) *Repertorium*, t. 29 p. 1.
(4) *Scherer's Journ.*, t. 10, p. 95.
(5) *Journ. Pharm.*, t. 16, p. 629.
(6) *Ibid.*, t. 27, p. 219.
(7) *Journ. für prakt. Chem.*, t. 10, p. 388.
(8) *Traité de Chimie.*

obtenu d'oxyde d'or. J'ai toujours obtenu de l'or métallique finement divisé. Les analyses m'ont constamment donné 100 pour 100 d'or et, dans tous les cas, le corps chauffé jusqu'à 250 ou 300° n'abandonnait jamais d'oxygène. Or, à cette température, tous les oxydes d'or, même l'oxyde aureux, perdent complètement leur oxygène. Le prétendu oxyde pourpre n'est donc autre chose que de l'or divisé (1).

Oxyde aurique Au^2O^3.

Malgré le très grand nombre de méthodes qui ont été proposées pour la préparation de l'oxyde aurique, on sait cependant combien il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté. Les procédés indiqués par Figuier, Pelletier, Dumas, Wittstein, Frémy et Thomson ne m'ont jamais donné que des produits impurs où l'hydrate d'oxyde aurique contenait des chlorures alcalins ou d'autres impuretés, en quantités variables, jusqu'à 3,65 pour 100. Les meilleures méthodes de préparation de l'hydrate aurique sont encore celles proposées par Schottländer, qui décompose par l'eau le nitrate ou le sulfate. Mais, malgré tous les soins et tout le temps qu'exigent ces méthodes, elles ne donnent cependant que des produits qui contiennent encore des impuretés, 0,2 à 0,3 pour 100 d'acide nitrique ou sulfurique.

Après avoir répété tous ces essais, je suis arrivé enfin à adopter une marche qui permet d'obtenir de l'hydrate aurique pur. On traite par l'eau 80 grammes de chlorure aurosoaurique; on obtient ainsi une solution neutre de chlorure aurique qu'on étend à 4 litres et on filtre pour séparer l'or précipité. Alors on porte la liqueur à l'ébullition et on introduit peu à peu, en agitant continuellement et jusqu'à décoloration, de la magnésie blanche finement pulvérisée. (Je n'emploie pas, comme Pelletier et Wittstein, la magnésie calcinée; je préfère la magnésie blanche parce que celle-ci, broyée, forme une poudre fine qui se dissout plus facilement que l'autre dans l'acidé nitrique.) La liqueur contient du chlorure de magnésium et de l'aurate de magnésie, tandis que la plus grande partie de l'or, avec un faible excès de magnésie blanche, s'est précipité à l'état d'oxyde aurique. On recueille l'oxyde sur un filtre et on le met en suspension dans 1600 centimètres cubes d'eau; on y verse, en remuant, 800 centimètres cubes d'acide nitrique pur de densité 1,40, on abandonne 24 heures au repos. La magnésie se dissout avec une portion de l'oxyde. Le résidu est de nouveau recueilli sur un filtre; on le remet encore en suspension dans les mêmes quantités d'eau et d'acide nitrique et on chauffe pendant 6 heures au bain-marie au réfrigérant à reflux. Dans cette opération, plus de la moitié de l'oxyde entra en dissolution : le résidu était absolument exempt de magnésie, et un lavage prolongé à l'eau chaude suffit pour le débarrasser de l'acide nitrique.

L'acide aurique $Au(OH)^3$ ainsi obtenu forme, à l'état humide, une poudre ocreuse. Il est assez soluble dans l'acide nitrique étendu, comme on l'a vu, du reste, plus haut à propos de sa préparation. Cette remarque est en contradiction avec les assertions d'autres auteurs d'après lesquels l'hydrate d'oxyde aurique, même à l'état fraîchement précipité, n'est que peu soluble dans l'acide nitrique même fumant.

Hydrate d'auryle. — Si on laisse reposer quelques semaines l'acide aurique $Au(OH)^3$ sur de l'anhydride phosphorique, il perd peu à peu de l'eau, il devient brun châtaigne et il possède finalement la composition $Au^2O^3.H^2 = (AuO.OH)^2$.

	Calculé pour $2(AuO.OH) = Au^2O^3.H^2O$.	Trouvé. Essai I.		Essai II.
Au	85.63	85.69	»	85.56
O	10.45	10.59	»	»
H^2O	3.92	»	3.81	»

(1) L'or, qui d'ailleurs présente au sein des liquides tant de variétés de coloration, présente souvent la teinte pourpre et rose. Ainsi quand on fait détoner sur le filtre l'or fulminant, le papier reste tapissé de taches pourpres, et on sait que le verre est coloré en pourpre par le chlorure d'or ou par l'or en feuilles délayé dans un fondant.

La dénomination d'*hydrate d'auryle* convient très bien au corps AuO.OH de même que Schottländer a proposé d'appeler uranyle le groupe monovalent UrO.

Si l'on chauffe pendant quelques jours cet hydrate d'auryle de 140 à 150°, il commence d'abord par perdre complètement son eau et se transforme en oxyde aurique déshydraté brun. Celui-ci chauffé au-dessus de 220° perd son oxygène et il reste de l'or métallique.

Il est, enfin intéressant, de voir comment se comporte l'hydrate aurique quand on le chauffe pendant longtemps à des températures progressivement croissantes. J'ai cru bon de faire cette étude parce qu'on trouve, dans la littérature, des indications contradictoires sur les températures auxquelles l'hydrate aurique perd son eau et son oxygène. Le tableau suivant indique l'ensemble de mes observations. Pour ces essais, on a pris de l'hydrate aurique séché quelques jours sur de l'anhydride phosphorique et contenant par conséquent encore de l'eau.

NUMÉRO DE L'ESSAI.	DURÉE DU CHAUFFAGE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA SUBSTANCE.
1	10 heures.	110 à 120 degrés.	1gr6850
2	3 —	110 120 —	1 6808
3	4 —	130 145 —	1 6570
4*	8 —	140 150 —	1 6258
5**	9 —	140 150 —	1 6010
6**	27 —	140 150 —	1 5632
7	9 —	150 160 —	1 5579
8	8 —	150 160 —	1 5578
9	5 —	160 170 —	1 5579
10	4 —	165 173 —	1 5579
11	4 —	170 180 —	1 5416
12	2 —	180 190 —	1 5190
13	6 —	185 195 —	1 4981
14	7 —	185 195 —	1 4883
15	7 —	190 200 —	1 4689
16	9 —	193 204 —	1 4602
17	4 —	205 215 —	1 4451
18	6 —	225 235 —	1 4421
19	4 —	290 300 —	1 4421
20	1/2 heure.	Rouge sang.	1 4420

* Dans l'opération 4, le produit contenait encore de petites quantités d'eau.
** Dans les opérations 5 et 6, la substance ne contenait plus d'eau.

Ces recherches montrent que l'hydrate aurique, après 24 heures de chauffe, de 140° à 150°, perd complètement son eau et se transforme en oxyde aurique anhydre Au^2O^3.

On voit en outre que, dans les conditions où l'on a opéré, à partir de 70 heures de chauffe, le poids du produit se maintient constant pendant quelques heures (expériences 7, 8, 9 et 10). Il s'est formé de l'oxyde salin $Au^2O.Au^2O^3$ (voyez plus haut). C'est ce qui a permis d'effectuer la préparation de ce dernier corps à l'état de pureté.

Peroxyde d'or AuO^2.

Sous le nom de « Bioxyde d'or », Prat (1) a décrit un nouvel oxyde de l'or auquel il attribua la formule AuO^2.

« On dissout, dit-il, l'or dans un excès d'eau régale, avec prédominance d'acide azotique; la solution obtenue étant sursaturée de bicarbonate de potasse et chauffée, comme dans la préparation de l'oxyde intermédiaire, on aura, à la place de ce dernier,

(1) *Comptes rendus*, t. 70, p. 844.

un hydrate jaune orange, lequel, lavé et desséché, constitue une poudre que l'on pourrait confondre avec l'ocre jaune.

L'analyse de cet oxyde a été faite. J'ai trouvé qu'il contenait, en moyenne, près de 15 pour 100 d'oxygène, ce qui correspond à la formule AuO^2. »

J'ai répété un grand nombre de fois cette expérience de Prat. Je n'ai jamais pu obtenir un oxyde AuO^2; les analyses m'indiquèrent toujours la formation d'un hydrate aurique. Le corps possédait les propriétés de l'hydrate aurique décrit plus haut. J'ai dû conclure de ces faits que nous ne connaissons pas encore un peroxyde d'or, d'autant plus que le corps obtenu d'après Prat se dissout dans l'acide chlorhydrique sans qu'il y ait dégagement de chlore. S'il existait bien un peroxyde d'or, le perchlorure d'or produit devrait se décomposer en chlorure aurique et en or; car, comme je le ferai voir plus loin, le chlorure $AuCl^3$ représente le degré de chloruration le plus élevé de l'or.

Acide peraurique Au^2O^5.

D'après Figuier (1), si l'on chauffe de l'oxyde aurique Au^2O^3 avec une lessive de potasse caustique, une partie de l'or se réduit à l'état d'oxyde aureux, tandis qu'une autre entre en solution à l'état de peraurate de potasse, à côté d'aurate. On décompose ce dernier par un acide, on sépare par filtration l'hydrate aurique et on obtient, suivant Figuier, une solution d'acide peraurique qui, au bout de quelque temps se précipite; cette précipitation est accompagnée d'un dégagement gazeux.

Si ce corps constituait un acide peraurique, il n'est pas douteux que le dégagement de gaz serait dû à une mise en liberté d'oxygène. J'ai répété souvent l'expérience de Figuier, mais jamais je n'ai pu constater la production d'un acide peraurique et au lieu d'un dégagement d'oxygène, j'ai toujours constaté un dégagement d'acide carbonique. La réaction était donc due simplement aux impuretés organiques qui accompagnaient la potasse caustique ordinaire et l'oxyde aurique se transformait en oxydes inférieurs.

J'ai répété aussi un deuxième essai de Figuier pour la préparation d'acide peraurique. Là encore, les résultats ont été négatifs. Ce chimiste fait bouillir du chlorure aurique neutre avec de la potasse ou de la soude et la solution filtrée doit, suivant lui, contenir son acide peraurique. J'ai pris 40 grammes de chlorure auroaurique, je les ai traités par l'eau, j'ai fait bouillir avec un excès de potasse caustique la solution neutre de chlorure aurique ainsi obtenue jusqu'à ce qu'il se soit précipité une grande quantité d'oxydes inférieurs. La liqueur refroidie et filtrée fut sursaturée d'acide chlorhydrique et on a chauffé alors peu à peu jusqu'à l'ébullition. On a fait passer un courant d'air dans la solution bouillante et jamais on n'a pu observer le moindre entraînement de chlore.

Enfin j'ai encore opéré avec une lessive de soude complètement débarrassée d'impuretés organiques. Pour la préparer, j'ai dissous du sodium, fondu dans un courant d'hydrogène, dans de l'eau distillée sur du permanganate de potasse.

L'eau employée dans les essais avait également été distillée de la même façon. Les réactions de Figuier ne se produisirent pas. Il est donc impossible d'admettre l'existence d'un acide peraurique.

En résumé, les recherches qui viennent d'être décrites montrent que l'oxyde pourpre, le peroxyde d'or AuO^2 de Prat et l'acide peraurique Au^2O^5 de Figuier n'existent pas. Il n'existe que trois degrés d'oxydation de l'or : l'oxyde aureux Au^2O, l'oxyde auroaurique Au^2O^2 et l'oxyde aurique Au^2O^3. D'après cela, l'or se comporte, au point de vue de ses degrés d'oxydation, comme l'indique sa place dans le système périodique entre les éléments Platine et Mercure.

---

(1) *Ann. de Chimie et de Physique* [3], t. 11, p. 341.

II. — Sur le poids atomique de l'or.

Un grand nombre de chimistes se sont occupés de la détermination du poids atomique de l'or et de nombreuses méthodes ont été employées dans ce but; malgré cela, une grande incertitude règne encore sur la valeur exacte de l'équivalent de ce métal, car, en dépit des travaux faits jusqu'à ce jour, on hésite encore entre les nombres 196, 197 ou 198; Mendelejeff, dans l'établissement de son système périodique, ne tint même pas pour impossible que le poids atomique de l'or fût 199. Nous avons résumé dans le tableau suivant les déterminations du poids atomique faites jusqu'à ce jour et on peut voir facilement à quelles énormes différences on est arrivé.

AUTEURS.	DATE.	MÉTHODE.	NOMBRE des expériences.	POIDS atomique trouvé.
Proust	1806	Analyse de l'oxyde aurique	1	77.2
Oberkampf	1806	*Idem.*	3	234.5
Dalton	1812	Chlorure aurique titré au sulfate ferreux	4	217.6
Thomson	1812	Solubilité de l'or dans de l'eau régale d'une concentration connue	1	191.5
Berzélius	1813	Décomposition d'une solution de chlorure aurique $AuCl^3$ par du mercure métallique	2	196.7
Pelletier	1819	Analyse de l'iodure aureux	1	238.2
Javal	1821	Analyse de l'oxyde aurique	1	201.0
Javal	1821	Analyse du chloraurate de potassium	1	104.4
Figuier	1823	Analyse du chloraurate de sodium	1	179.0
Berzélius	1844	Analyse du chloraurate de potassium	5	196.2
Levol	1850	Oxydation de l'acide sulfureux par le chlorure aurique.	2	195.8

Depuis les recherches de Levol, il n'a pas été fait de nouvelle détermination du poids atomique de l'or, et si de tous les résultats résumés plus haut, on ne retient que ceux de Berzelius et de Levol, la moyenne 196.2 des nombres qu'ils indiquent, paraît être la valeur la plus vraisemblable du poids atomique. C'est du reste celle qui a été généralement admise ; mais on ne peut, en définitive, accorder à ce nombre qu'une confiance relative en raison du petit nombre d'expériences qui ont servi à le déterminer. Ces considérations m'ont amené à reprendre la question de la détermination du poids atomique de l'or, d'autant plus que depuis les anciennes expériences dont il vient d'être parlé, de nouvelles méthodes ont été créés, qui ont été appliquées à l'étude d'autres éléments et qui conviennent parfaitement à celle de l'or. En se servant des derniers progrès de la science, on pouvait donc espérer arriver plus sûrement à des résultats plus exacts.

Dès le début de ce travail, je me suis aperçu des nombreuses difficultés qu'offre une détermination rigoureuse du poids atomique de l'or, difficultés dues à cette circonstance que toutes les combinaisons de ce métal ou bien sont difficiles à préparer à l'état d'absolue pureté, ou bien se décomposent à la lumière ou pour de faibles élévations de température ; en outre, elles sont difficilement maniables en raison de leur hygroscopicité, il était donc nécessaire de commencer ce travail par une nouvelle étude des combinaisons destinées à servir aux expériences et d'arriver, pour la préparation de ces combinaisons, à obtenir de l'or absolument pur.

Préparation d'or pur. — Comme matière première, je me suis servi d'or de la maison Rössler à Francfort, purifié par réduction du chlorure au moyen de chlorure ferreux.

Le produit a d'abord été débarrassé de la petite quantité d'argent qu'il contenait. Dans ce but, on en a pris 100 grammes et on a commencé par éliminer les petites impuretés superficielles en lavant à l'alcool et à l'eau, chauffant avec de l'acide chlorhydrique, lavant de nouveau à l'eau, puis séchant à 120°. On a alors dissous le métal peu

à peu, à froid, dans de l'eau régale étendue. Dans la solution de chlorure aurique obtenue on a fait passer un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à commencement de précipitation de chlorure aureux et d'or, puis on a ajouté goutte à goutte de l'eau régale jusqu'à disparition du précipité. La liqueur complètement limpide contient à ce moment, à côté du chlorure aurique, des traces de chlorure d'argent qui, comme on sait, se dissout en petites quantités dans les *acides concentrés.*

La solution de chlorure aurique a été étendue à 10 litres avec de l'eau distillée (des essais préalables ont montré que cette grande dilution de la liqueur était nécessaire pour la précipitation complète du chlorure d'argent). La liqueur, légèrement trouble, a été abandonnée au repos pendant 24 heures, puis on a filtré.

La solution du chlorure aurique fut concentrée au bain-marie et on y fit passer quatre fois de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à commencement de cristallisation de la combinaison de chlorure d'or et d'acide chlorhydrique. Alors tout l'acide nitrique était décomposé. On a repris par de l'eau légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique et on a séparé par filtration les petites quantités d'or et de chlorure aureux, produits de décomposition partielle de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec le chlorure aureux.

On a soumis au même traitement deux autres portions de 100 grammes d'or commercial et, finalement, on a obtenu 1 litre d'une solution de chlorure aurique ne contenant presque plus d'argent (1) et renfermant environ en tout 230 grammes d'or. De cette solution, on a fait quatre parts qui ont servi séparément à préparer de l'or pur par quatre méthodes différentes.

Première méthode. — La solution de chlorure aurique, étendue d'eau, a été traitée, à chaud, par de l'acide sulfureux, jusqu'à précipitation complète de l'or ; le précipité a été lavé avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure; enfin on l'a séché de 170 à 180°, à cette température l'or finement divisé perd complètement l'eau qu'il retenait (2).

Le métal a alors été chauffé dans de grandes capsules en platine avec de l'acide sulfurique concentré; après refroidissement on filtrait; la liqueur évaporée abandonnait un petit résidu de sulfate d'argent. L'or a été de nouveau chauffé à l'ébullition avec de l'eau qui entraîna encore des traces facilement reconnaissables de sulfate d'argent, et on a ainsi lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présentât plus la réaction du sulfate d'argent. L'or séché fut de nouveau soumis au traitement sulfurique, mais cette fois on ne put plus rien extraire.

Après une nouvelle dessiccation on a fait fondre l'or avec du bisulfate de potasse dans de grandes capsules en platine : pour 55 grammes d'or on employait environ 50 grammes de sulfate et on chauffait jusqu'à cessation du dégagement d'acide sulfurique. A la masse refroidie on a ajouté de l'acide sulfurique concentré pur; on a chauffé de nouveau jusqu'à fusion et tant qu'il se dégageait encore des vapeurs acides; enfin on a répété encore une fois le traitement avec du bisulfate de potasse. Le produit cristallin solidifié a été traité par de l'eau bouillante, l'or lavé a été séché et on a évaporé les eaux mères. La liqueur contenait à côté du sulfate de potasse des traces de palladium, car, par addition de cyanure de mercure à une portion de cette solution, il se formerait au bout de quelque temps un petit dépôt de cyanure de palladium blanc jaunâtre.

Si l'or employé avait contenu du rhodium, celui-ci, à la suite du traitement répété au bisulfate de potasse, aurait dû passer dans l'eau mère précédente; mais on a reconnu que cette liqueur n'en contenait pas de trace; on n'y a pas du reste trouvé non plus la plus petite quantité d'argent.

L'or séché a été alors soumis à une fusion avec du nitrate de potassium. La masse

(1) La solution de chlorure aurique devait certainement contenir encore de l'argent; car, d'après Mulder et Stas, le chlorure d'argent est légèrement soluble dans l'eau ainsi que dans les acides étendus.

(2) V. Schottländer, *Liebig's Annalen*, t. 217, p. 312.

resta complètement incolore. Il en fut de même du gâteau cristallin blanc obtenu par refroidissement, et la partie soluble dans l'eau ne contenait pas trace d'un métal lourd. S'il y avait eu de l'iridium, la masse aurait été colorée en vert et l'eau lui aurait enlevé de l'iridate basique de potassium coloré en bleu indigo. La présence du ruthénium se serait de même manifestée par une coloration verte du gâteau cristallin et l'eau de lavage aurait été colorée en jaune orangé par du ruthéniate de potassium.

L'or fut de nouveau dissous dans de l'eau régale; dans la solution, on a fait passer un courant de gaz chlorhydrique, puis on a filtré. Cette solution de chlorure aurique a été décomposée par de l'acide sulfureux aqueux. On a employé pour cela une solution d'acide titrée de façon à précipiter l'or en deux fois, en deux fractions de même poids. La première fraction sera désignée plus loin, à propos de la détermination du poids atomique, comme produit I, la deuxième comme produit II. Les deux substances ont été lavées d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau bouillante; enfin on les a séchées de 170 à 180°.

Deuxième méthode. — La solution très étendue de chlorure aurique a été précipitée par de l'acide oxalique, l'or précipité a été lavé à l'acide chlorhydrique étendu chaud et à l'eau bouillante. Après dessiccation, on a effectué comme dans la méthode précédente, les fusions au bisulfate et au nitrate de potasse, mais en dernier lieu, au lieu d'acide sulfureux, on a encore employé l'acide oxalique pour précipiter l'or en deux fractions qui seront appelées produit III et produit IV.

Troisième méthode. — On a procédé comme dans les deux méthodes précédentes; mais on précipitait l'or des solutions de chlorure aurique par du chlorure ferreux. Les deux fractions d'or obtenues seront désignées comme produit V et produit VI (1).

Quatrième méthode. — Les trois premières méthodes de purification ont été combinées de la façon suivante : on a d'abord précipité l'or par du chlorure ferreux, puis, après avoir chauffé avec de l'acide chlorhydrique, on a successivement fait des fusions avec du bisulfate de potasse, du bisulfate de soude et du nitrate de potasse. On a alors dissous l'or dans l'eau régale et réduit la solution de chlorure aurique par l'acide sulfureux; après avoir de nouveau dissous dans l'eau régale, on a enfin précipité par l'acide oxalique l'or en deux fractions que j'appellerai produit VII et produit VIII.

Détermination du poids atomique de l'or. — Les corps employés pour cette détermination ont été le *chlorure aurique* et le *bromaurate de potassium,* il y a eu cinq séries d'expériences.

I. — Rapport de l'or au chlore dans le chlorure aurique.

Si on traite du chlorure aureux par de l'eau tiède, il se décompose en or et chlorure aurique :

$$3\,AuCl = AuCl^3 + Au^2$$

Si on soumet au même traitement du chloraurate aureux, on obtient encore de l'or et du chlorure aurique soluble dans l'eau :

$$3\,Au^2Cl^4 = 4\,AuCl^3 + Au^2$$

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'or très divisé, et qu'on a soin d'observer les conditions indiquées par J. Thomsen (2), on obtient presque exclusivement du chloraurate aureux, mélangé de petites quantités de chlorure aurique, rouge

(1) Un échantillon de chacun de ces produits a été mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque et on a chauffé au rouge; dans le chlorhydrate d'ammoniaque sublimé, on n'a pas pu trouver la moindre trace de fer.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, t. 13, p. 337 (1876).

brun et cristallin et de chlorure aureux, vert jaunâtre. La composition de l'ensemble n'est jamais bien définie ; mais il suffit de reprendre la masse par l'eau chaude pour qu'il se dissolve du chlorure aurique pur, exempt de chlore, d'acide chlorhydrique et de chlorure aureux, en même temps qu'il se dépose, comme on l'a vu plus haut, de l'or métallique.

On a donc transformé par un courant de chlore pur chacun des huit échantillons d'or obtenus, comme il a été décrit, en chloraurate aureux. Pour éliminer ensuite l'excès de chlore, on a fait passer dans les tubes mêmes dans lesquels avait eu lieu la réaction et pendant une journée un courant d'air desséché à l'acide sulfurique et à l'anhydride phosphorique ; presque tout le chlore se trouvait ainsi chassé. Pour en faire disparaître enfin les dernières traces, on a laissé les échantillons de sel salin Au^2Cl^4, sous une cloche renfermant de la chaux sodée pendant deux, six et huit semaines. On a alors traité chacun des produits par l'eau chaude, filtré, dosé l'or précipité de la liqueur par l'acide sulfureux et le chlore par le nitrate d'argent.

Le tableau suivant montre l'ensemble des résultats obtenus :

Numéro du produit.	Durée de l'exposition du chloraurate aureux sur la chaux.	Nombre de grammes précipités de la solution neutre de chlorure aurique.		Chlore (en grammes) Ag = 107,66 Cl = 35,368	Chlorure d'or employé (en grammes).	P. 100 d'or trouvé dans le chlorure d'or.	Rapport Au : Cl^3.	Poids atomique de l'or Cl^3 : H = 106.104 : 1.
		Or.	Chlorure d'Ag.					
I.....	6 semaines.	7.72076	16.84737	4.16602	11.88678	64.9525	1.85327 : 1	196.639
II.....	2 —	5.68290	12.40425	3.06733	8.75023	64.9457	1.85272 : 1	196.581
III....	6 —	3.24773	7.08667	1.75239	5.00012	64.9530	1.85331 : 1	196.644
IV....	8 —	4.49167	9.80475	2.42452	6.91619	64.9443	1.85260 : 1	196.568
V.....	6 —	3.47949	7.59300	1.87760	5.35709	64.9511	1.85316 : 1	196.628
VI....	2 —	3.26836	7.13132	1.76343	5.03179	64.9542	1.85341 : 1	196.654
VII ...	8 —	5.16181	11.26524	2.78567	7.94748	64.9490	1.85299 : 1	196.609
VIII...	6 —	4.86044	10.60431	2.62224	7.48268	64.9559	1.85355 : 1	196.669
	Sommes.....	37.91316	82.73691	20.45920	58.37236	64.9505	1.85311 : 1	196.622
						Maximum.............		196.669
						Minimum.............		196.568

Si on fait la correction du vide, c'est-à-dire si dans les calculs on remplace les poids apparents des corps par leurs poids réels, on arrive au nombre 196,594 pour le poids atomique. On voit que ce nombre est encore un peu plus fort que le minimum trouvé dans les expériences. Cette correction est donc inutile et on peut s'en tenir au nombre 96,622.

Analyse du chlorure aurique sublimé. — Si, d'après Debray (1), on fait passer du chlore sur des feuilles d'or chauffées vers 300°, il se sublime de petites quantités de chlorure aurique en cristaux volumineux; un peu après, Prat (2) ayant répété cette expérience, conclut à la formation, dans ces circonstances, d'un chlorure supérieur à $AuCl^3$.

Pour élucider la question, j'ai fait passer sur de la poudre d'or pur séchée à 180° un courant de chlore pur et sec, assez rapide; j'ai alors observé la série des phénomènes suivants : de 140 à 150°, vapeurs rouge brun se condensant en poussière orangée dans la partie froide du tube, puis arrêt de cette sublimation et transformation totale de la

(1) *Comptes rendus*, t. 69, p. 985.
(2) *Ibid.*, t. 70, p. 840.

masse en Au^2Cl^4 rouge brun; de 180 à 190°, malgré la présence d'un excès de chlore, réduction du chlorure salin en chlorure aureux AuCl, d'un vert jaunâtre, et en même temps, sublimation d'un peu du chlorure volatil entraîné par le chlore; de 220 à 230°, réduction totale du chlorure aureux à l'état d'or métallique; enfin à 300°, température indiquée par Debray, réaction nulle. Lorsqu'on laisse la température s'abaisser progressivement, on voit se reformer successivement AuCl vers 220°, puis Au^2Cl^4 vers 180°. En recommençant une centaine de fois l'oscillation de la température entre 150 et 230°, on a pu recueillir 0 gr. 12 environ du chlorure sublimé en aiguilles rouge brun très brillantes.

Il est à remarquer qu'on ne peut avoir une sublimation continue lorsqu'on maintient le tube à n'importe quelle température constante entre 140 et 230°; on est obligé, pour recueillir le produit volatil, de faire osciller la température de manière à profiter de la décomposition de Au^2Cl^4 en AuCl. L'opération décrite plus haut a été répétée en vue de l'analyse du sublimé.

Pour cela, l'or était placé dans un tube, sur une longueur de 30 centimètres environ, entre 2 tampons de coton de verre; le tube était étiré ensuite, afin que le sublimé se rassemblât dans un étranglement. Le tube était fortement chauffé avant et après celui-ci, afin de bien isoler le sublimé. On fit, comme plus haut, osciller la température un grand nombre de fois dans chaque expérience (de 60 à 450 fois), puis le tube fut purgé de chlore par un courant très lent et prolongé pendant des heures, d'air séché par l'anhydride phosphorique et la chaux sodée. Enfin, on coupa le tube en avant et en arrière du sublimé et on reprit par l'eau, après avoir pesé. Il y eut dissolution totale, sans dépôt d'or ni formation de chlore ou d'acide chlorhydrique; on dosa le chlore et l'or dans la liqueur.

	Teneur pour 100 en or.	Teneur pour 100 en or calculée (1) pour : $AuCl^2$.	$AuCl^3$.	$AuCl^4$.
1	64.94	73.54	64.95	58.15
2	65.01			
3	64.89			
4	64.74			

Il se fait donc bien dans ces circonstances du chlorure aurique, et on voit que le degré supérieur de chloruration de l'or correspond à son plus haut degré d'oxydation.

Si, d'après les expériences précédentes, on calcule le poids atomique de l'or, on arrive aux résultats suivants :

	Rapport $Au : Cl^3$ trouvé.	Poids atomique de l'or.
1	1.85207	196.51
2	1.85806	197.15
3	1.84835	196.12
4	1.83587	194.79

On voit que les nombres s'écartent beaucoup du poids atomique 196,622 trouvé précédemment. Il faut attribuer ces différences à la difficulté de préparation du chlorure sublimé et à la petite quantité de produit dont on disposait. Je ne tiendrai pas compte de cet essai trop incertain.

II. — Dosage de l'or dans le bromaurate de potassium Au : KBr, Br^3.

Le bromaurate de potassium est une des combinaisons les plus stables de l'or. D'après V. Bonsdorff (2), on le prépare en mélangeant de l'or divisé, du brome et du bromure

(1) Au = 196.622, Cl = 35.368.
(2) *Poggendorf's Ann.*, t. 19, p. 346 et t. 33, p. 64.

de potassium en solution aqueuse. Ce chimiste lui attribue la composition $(KAuBr^4)^2,5H^2O$. J'ai souvent répété cette préparation et je n'ai jamais obtenu qu'un sel exempt d'eau $KAuBr^4$. Fraîchement préparé, il était bien peu hygroscopique; par exemple, 3 gr. 4972 de produit après une demi-heure d'exposition à l'air n'absorbaient que 0 gr. 0002 d'eau. Ce sel convenait donc bien aux recherches et il possédait une composition bien constante; ainsi, dans de nouvelles analyses du bromaurate de potassium, la teneur en or ne varia qu'entre 35,44 et 35,47 pour 100. Pour faire ce dosage de l'or, on réduisait la solution du chlorure double par l'acide sulfureux, ou bien on réduisait à sec par l'hydrogène et on lessivait le résidu pour enlever le bromure de potassium.

Voici la somme des résultats donnés par neuf expériences :

Poids de bromaurate de potassium employé (en grammes).	Poids de l'or trouvé.	Teneur centésimale trouvée pour l'or dans le bromaurate.	Rapport Au : KBr, Br^3.	Poids atomique de l'or.
69.83523	24.76558	35.4629	0.54950 : 1	196.741

La correction des poids réels ne change en rien le nombre trouvé 196,74.

III. — Rapport de l'or au brome dans $KAuBr^4$.

Dans cinq des essais qui ont été faits pour la détermination précédente, on a employé l'acide sulfureux pour réduire la solution de bromaurate de potassium. Après séparation de l'or par filtration, on a titré le brome dans la liqueur par précipitation au nitrate d'argent. Les sommes des résultats obtenus sont les suivantes :

Poids du bromure d'argent (en gr.).	Poids du brome calculé.	Poids de l'or trouvé.	Rapport Au : Br^4.	Poids atomique de l'or. $Br^4 : H = 319.00 : 1$.
52.58506	22.37692	13.80086	0.61675 : 1	196.743

Le nombre corrigé 196,718 n'était guère plus grand que le minimum trouvé 196,625; une réduction au vide n'est donc pas nécessaire.

IV. — Rapport Au : Br^3 dans le bromaurate de potassium.

Dans les essais qui ont permis de trouver le rapport Au : KBr, Br^3, on a, dans quatre cas, réduit, par de l'hydrogène sec, le bromaurate de potassium placé dans une nacelle en porcelaine. Il reste dans cette opération un mélange de bromure de potassium et d'or, et on peut évaluer le rapport Au : Br^3 au moyen du poids de l'or contenu dans ce mélange et de la perte de poids subie par la nacelle à la suite de la réduction.

Voici les sommes des résultats obtenus :

Poids de l'or trouvé (en grammes).	Perte de poids de la nacelle (Br^3).	Rapport Au : Br^3.	Poids atomique de l'or $Br^3 : H = 239.25 : 1$.
10.96472	13.34209	0.82181 : 1	196.619

Le nombre obtenu 196,619 s'accorde bien avec le nombre 196,622 trouvé par l'analyse de la solution neutre de chlorure aurique.

V. — Rapport Au : KBr dans le bromaurate de potassium.

Le résidu d'or et de bromure de potassium obtenu dans les quatre essais de réduction du bromaurate de potassium par l'hydrogène a été, pour chaque cas, traité par l'eau bouillante et on a partagé ainsi le mélange en deux parties. On a pesé séparément l'or et le bromure de potassium.

NUMÉRO de l'essai.	POIDS D'OR TROUVÉ (en grammes).	POIDS de bromure de potassium trouvé.	RAPPORT Au : KBr.	POIDS ATOMIQUE DE L'OR KBr : H = 118.79 : 1.
I..........	2.50122	1.51090	1.65545 : 1	196.651
II..........	1.59434	0.96243	1.65658 : 1	196.785
III..........	4.34957	2.62700	1.65587 : 1	196.701
IV..........	2.51919	1.52153	1.65570 : 1	196.681
SOMMES...	10.96472	6.62186	1.65584 : 1	196.697
		MAXIMUM..........................		196.785
		MINIMUM..........................		196.651

La grande différence entre le poids spécifique de l'or et celui du bromure de potassium nécessitait une réduction des poids trouvés aux poids vrais. On arrive ainsi au nombre 196,620 pour le poids atomique de l'or. Comme ce nombre obtenu par correction est plus petit que le minimum trouvé, il en résulte qu'il faut prendre la valeur 196,620.

Si, en définitive, on veut comparer les nombres obtenus pour le poids atomique de l'or, par les cinq méthodes différentes employées, avec les différences trouvées dans chaque cas entre la valeur maximum et la valeur minimum, on arrive au tableau suivant :

NOMBRE d'essais faits d'après chaque méthode.	MÉTHODE EMPLOYÉE.	POIDS ATOMIQUE trouvé.	DIFFÉRENCE entre le maximum et le minimum donnée par chaque méthode.
8	Analyse d'une solution neutre de chlorure aurique.........	196.622	0.101
4	Rapport Au : Br^3 dans le bromaurate de potassium.........	196.619	0.110
4	— Au : KBr — —	196.620	0.134
5	— Au : Br^4 — —	196.743	0.225
9	— Au : KBr, Br^3 — —	196.749	0.306
30	MOYENNE.......	196.669	0.175

Les moyennes de 16 essais ont donné des nombres inférieurs à 196,669, tandis que 14 essais ont donné un nombre supérieur. Les résultats de 2 méthodes seulement ont fourni des valeurs plus grandes que la moyenne, tandis que 3 méthodes ont donné des nombres plus petits et ce sont aussi ces dernières qui présentent les plus petites différences entre le maximum et le minimum indiqués par les analyses.

Si on adopte le nombre 196,64, l'erreur relative commise n'atteindra donc pas 0,0004.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Brevet H n° 6764.

Inscrit le 1er février 1887. — Exposé le 26 mai 1887.

Procédé de préparation d'un lubrifiant.

Par B.-J. HICKS.

Objet du brevet :

Procédé de préparation de compositions lubrifiantes, consistant à mélanger intimement à une graisse animale, chauffée à sa température d'ébullition, de la poix fondue, et, éventuellement, de la craie et du graphite; lorsque le mélange est refroidi à la température de la main, on y incorpore, à titre d'absorbant de chaleur, un magma de substance végétale obtenu par trituration de pommes de terre, de choux-navets, de navets, de bette, etc.

Description :

Notre lubrifiant consiste essentiellement en un mélange intime d'une graisse animale, suif ou graisse de rognons, et d'une substance végétale réduite en bouillie, telle, par exemple, qu'on l'obtient par la trituration de pommes de terre ou de navets pourris. On combine ainsi le pouvoir absorbant de la chaleur du composant végétal avec les propriétés plastiques et liantes de la graisse animale. Si l'on ajoute à ce mélange une petite proportion de plombagine, de graphite ou de craie qui, eux-mêmes, agissent comme lubrifiants, on obtient une composition qui conserve fort longtemps ses propriétés lubrifiantes et n'a rien à craindre des impuretés qui peuvent s'y rencontrer accidentellement : poussière, sable, débris de scories, etc. Enfin, en incorporant à cette composition un peu de poix, on lui communique plus de viscosité; elle s'attache mieux aux organes de machines, les rafraîchit et les lubrifie plus complètement.

Le produit est d'autant meilleur que l'on a mélangé la graisse et la poix à température plus élevée; l'addition d'une trace de craie purifiée, de blanc d'Espagne, rend ce mélange à haute température plus facile.

Nous donnerons les proportions d'un mélange qui nous a donné d'excellents résultats pour le graissage des organes des machines soumises aux plus grosses fatigues, par exemple les laminoirs des aciéries :

Pulpe de choux navets	4,980	grammes.
Pulpe de pommes de terre	1,860	—
Suif	670	—
Craie de Venise	230	—
Graphite	425	—
Poix	57	—

Brevet K n° 5308.

Inscrit le 19 janvier 1887. — Exposé le 28 mai 1887.

Procédé de préparation de magnésie et d'acide chlorhydrique concentré ou de chlore, à l'aide du chlorure ou de l'oxychlorure de magnésium additionné de chlorure de calcium.

Par FRANZ KONTHER, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de magnésie et d'acide chlorhydrique ou de chlore, en chauffant jusqu'au rouge un mélange de chlorure ou d'oxychlorure de magnésium et de chlorure de cal-

cium avec de l'eau; on condense l'acide chlorhydrique et on sépare par lixiviation la magnésie d'avec le chlorure de calcium; si l'on vise à la préparation de chlore, on ajoute au mélange ci-dessus un sel de manganèse et l'on calcine éventuellement en présence de l'air.

Description :

L'auteur mélange le chlorure de magnésium avec son équivalent au moins de chlorure de calcium, soit :

$MgCl^2 + Aq$	95 parties.
$CaCl^2 + Aq$	111 —

On chauffe à fusion, et, comme le chlorure de calcium conserve de l'eau à une température relativement élevée à laquelle le chlorure de magnésium se trouve, au contraire, décomposé, ce dernier sel perd tout son acide chlorhydrique, laissant comme résidu de la magnésie.

L'acide chlorhydrique est condensé suivant les méthodes et dans les appareils usuels; la magnésie est séparée par lixiviation du chlorure de calcium qui se retrouve dans les liqueurs, prêt à servir à une nouvelle opération.

Si l'on conduit la calcination de telle sorte que l'eau du chlorure de magnésium seule s'échappe en même temps que l'acide chlorhydrique, on obtiendra dans les condenseurs un acide à 40 pour 100 HCl.

On peut aussi commencer par calciner le chlorure de magnésium seul, de façon à produire un oxychlorure que l'on fond ensuite, comme ci-dessus, avec du chlorure de calcium.

Lorsque, dans l'un ou l'autre cas, on ajoute aux chlorures un sel de manganèse, ce n'est plus de l'acide chlorhydrique, mais bien du chlore qui se dégage. Ce gaz est recueilli, comme d'habitude, pour la préparation d'un chlorure décolorant.

Dans ce cas, on traite le résidu de calcination, porté au rouge à l'air pour peroxyder le manganèse, par autant d'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire pour neutraliser la magnésie, ou bien on lessive d'abord à l'eau pour séparer le chlorure de calcium et l'on dissout ensuite la magnésie à l'état de bicarbonate. Les oxydes de manganèse restés insolubles sont recueillis et employés à la décomposition des nouveaux mélanges de chlorures de calcium et de magnésium.

Brevet T n° 1860.

Inscrit le 26 janvier 1886. — Exposé le 2 juin 1887.

Préparation de mélanges contenant de l'ammoniaque et de sels ammoniacaux.

Par L. Tralls, à Schellenken.

Objet du brevet :

Nouveau procédé pour obtenir des produits ammoniacaux et de l'alun d'ammoniaque, consistant à mélanger environ 1 pour 100 de gypse aux combustibles formés de débris organiques et aux matières premières employées à la fabrication de l'alun. Ces mélanges, soumis à la combustion ou à la calcination lente, engendrent de l'ammoniaque qui, en présence du gypse, est retenue et combinée par l'acide sulfurique actif du sulfate d'alumine; on lessive le produit et on traite les liqueurs suivant les procédés depuis longtemps connus.

Description :

On mélange aux débris organiques de diverses provenances de l'alunite et 1 pour 100 de gypse. L'ammoniaque formée par la calcination de ce mélange ne se dégage pas

sous forme de carbonate d'ammoniaque, mais reste, pour la plus grande part, combinée à l'acide sulfurique actif du sulfate d'alumine.

Après calcination, on reprend les cendres par l'eau. On a ainsi une dissolution de sulfate d'ammoniaque, d'alumine, de chaux, de fer, etc. En l'évaporant à consistance de sirop épais, elle se concrète par le refroidissement en une masse solide que l'on peut vendre en blocs comme produit contenant de l'ammoniaque, ou bien que l'on moud pour l'offrir à l'agriculture à titre d'engrais remarquablement actif (?).

Si l'on a en vue la fabrication d'alun ammoniacal, il faut se débarrasser des sulfates de chaux et d'alumine, ce à quoi l'on arrive fort simplement : il suffit, en effet, d'amener la liqueur, par ébullition, à un certain degré de concentration; elle apparaît alors trouble et colorée en ocre par les oxydes de fer; si, à ce moment, l'on interrompt pour un instant l'ébullition de la liqueur, le gypse et les oxydes de fer se déposent rapidement; on décante la liqueur claire que l'on achève de concentrer à cristallisation.

Brevet F n° 3107.

Inscrit le 25 janvier 1887. — Exposé le 13 juin 1887.

Procédé de préparation du fluorure de magnésium.

Par M. Alex. Feldmann, à Linden (Hanovre).

Objet du brevet :

Préparation de fluorure de magnésium, en traitant une solution concentrée de chlorure de magnésium en excès par le fluorure de calcium, chauffant jusqu'à commencement de décomposition du chlorure et séparant par lixiviation le fluorure de magnésium formé.

Description :

On chauffe une solution concentrée de chlorure de magnésium avec du fluorure de calcium finement pulvérisé; on règle la température de manière à ne pas provoquer une décomposition trop marquée du chlorure de magnésium en acide chlorhydrique et magnésie, et l'on s'y maintient jusqu'à transformation du fluorure de calcium en fluorure de magnésium; on suit, par l'état physique du produit, la marche de la réaction. Vers la fin, on peut pousser un peu la température, sans souci de la décomposition du chlorure de magnésium en excès. En se refroidissant, la masse se concrète; on l'extrait à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique pour redissoudre la magnésie séparée; on recueille et on lave le fluorure de magnésium formé par double décomposition. Dans le cas où il se trouverait mélangé de fluorure de calcium inattaqué, on séparerait les deux sels par lévigation, mettant à profit l'extrême légèreté du fluorure de magnésium ainsi préparé qui se présente sous la forme d'un volumineux précipité blanc.

Brevet L n° 4161.

Inscrit le 21 février 1887. — Exposé le 14 juillet 1887.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques et d'hydrates des terres alcalines.

Par F. De Lalande, 34, rue Sainte-Geneviève, Paris.

Objet du brevet :

Préparation d'alcalis caustiques (soude et potasse) et d'hydroxydes des terre alcalines (hydrates de baryte et de strontiane), en traitant les sulfures correspondants par l'oxyde de zinc obtenu sous une forme active au moyen d'alcalis caustiques.

Description :

Mon procédé consiste à mettre l'oxyde de zinc de toute provenance, notamment celui que l'on obtient par la calcination du sulfure de zinc qui prend naissance dans le cours des opérations, sous un état physique tel qu'il devient apte à décomposer rapidement et complètement les sulfures alcalins ou alcalinoterreux qu'il caustifie en repassant lui-même à l'état de sulfure de zinc.

Je prends, par exemple, 100 parties de blende finement pulvérisée et calcinée que je traite par 150-300 parties de soude caustique à 36° Baumé. Je porte la température de la liqueur, tout en agitant continuellement, jusqu'à l'ébullition, dans l'espace d'une douzaine d'heures.

Si le sulfure de zinc ainsi traité provient d'une opération antérieure, il n'est pas nécessaire d'insister autant pour le dissoudre.

J'ajoute maintenant une solution concentrée de sulfure de sodium et je continue à chauffer et à brasser le mélange jusqu'à parfaite transformation du sulfure alcalin en hydrate; cette double décomposition s'opère très rapidement.

L'opération est à terme lorsqu'une nouvelle portion de sulfure alcalin ajoutée à la masse ne se transforme plus en soude caustique, ce que l'on reconnaît aisément à la teinte brune que prend l'acétate de plomb au contact d'une goutte de liqueur claire. On sépare maintenant, par décantation et lavage, la lessive caustique d'avec le dépôt de sulfure de zinc plus ou moins mélangé d'oxyde.

Une partie de la lessive caustique est employée à mettre sous forme active une nouvelle quantité d'oxyde de zinc; le reste est éventuellement purifié, suivant les méthodes connues, et amené sous l'une des formes commerciales de la soude caustique, lessive concentrée ou masse solide.

Je procède exactement de la même manière pour transformer en hydroxydes les sulfures des terres alcalines. Il suffit de modifier quelques détails du procédé en raison des propriétés physiques particulières des sulfures ou hydrates alcalino-terreux.

Brevet H n° 7146.

Inscrit le 20 juin 1887. — Exposé le 18 juillet 1887.

Procédé de métallisation du zinc de la blende.

Par R. Hannau et Matthew Milburn, à Glascow.

Objet du brevet :

Méthode pour extraire le zinc métallique des blendes zincifères, consistant à chauffer la blende convenablement divisée avec du fer métallique ou avec des oxydes de fer additionnés de charbon en quantité suffisante pour les réduire à l'état métallique.

Description :

Les sulfures de zinc, de quelque origine qu'ils soient, sont broyés et mélangés avec des crasses de fer ou des battitures et quantité suffisante de charbon pour réduire à l'état métallique le fer qui peut être oxydé. On chauffe ce mélange dans des cornues jusqu'au rouge vif; le fer s'empare du soufre du sulfure de zinc, tandis que le zinc déplacé se volatilise. Les vapeurs de zinc sont condensées dans des appareils appropriés. La scorie et le sulfure de fer des cornues sont enlevés par dépiquage.

Brevet Sch n° 4589.

Inscrit le 12 avril 1887. — Exposé le 18 juillet 1887.

Procédé d'oxydation des huiles de foies et des huiles de poisson.

Addition au brevet n° 39952.

Par SCHILL et SEILACHER, à Stuttgard.

Objets du brevet :

1° Oxydation des huiles de poisson et des huiles de foies par un courant d'air atmosphérique dirigé dans l'huile chauffée à 90° ou dans une émulsion préparée avec :

Huile	100 parties.
Eau	15 —
Soude caustique ou carbonatée	0.1 —

2° Oxydation des mêmes huiles en les mélangeant intimement, par un procédé mécanique convenable avec une solution aqueuse d'eau oxygénée.

EXEMPLE :

Dans un vase en bois muni d'un système d'agitateurs se mouvant en sens contraire, de manière à produire une bonne émulsion entre liquides non miscibles, et chauffé intérieurement par un serpentin à vapeur, on porte l'huile à une température de 30° centigrades environ et l'on introduit peu à peu, en battant continuellement, une eau oxygénée à 2 ou 3 pour 100. Très rapidement, il se produit une émulsion très fine et le tout se prend, tandis que la température s'élève un peu, en une masse ayant à peu près la consistance du suif.

On obtient le degré d'oxydation voulu en employant environ 1 partie 1/2 d'eau oxygénée H^2O^2 pour 100 parties d'huile. On chauffe ensuite jusqu'à 100°, tout en continuant à agiter pour éliminer par évaporation la plus grande partie de l'eau.

Action des acides sur l'acide sulfocyanique. — Préparation et propriétés de l'oxysulfure de carbone.

Par PETER KLASON.

(*Journal für praktische Chemie*. N. F., 36, p. 57.)

D'après ce que l'on sait aujourd'hui, l'acide sulfocyanique, au contact des acides minéraux, se décompose en engendrant de l'acide persulfocyanique et de l'acide cyanhydrique ou bien, en fixant de l'eau, il forme de l'oxysulfure de carbone et de l'ammoniaque. Cette manière de voir n'est pas complètement exacte.

Les expériences que l'on va lire montrent que, dans certaines conditions, il peut se former, aux dépens de la molécule sulfocyanique, de l'acide dithiocarbonique, son anhydride et son bisulfure.

La transformation classique de l'acide sulfocyanique en acide persulfocyanique n'a lieu en réalité que dans les solutions aqueuses concentrées d'acide sulfocyanique ; bien loin de favoriser cette réaction, la présence d'un autre acide la trouble au contraire.

Action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide sulfocyanique.

Le gaz chlorhydrique est pour ainsi dire sans action sur le sulfocyanate de potassium sec ; mais pour peu que ce sel soit humide et que l'on ait soin de faire arriver l'acide gazeux toujours en excès, on obtient une combinaison à molécules égales des acides chlorhydrique et sulfocyanique.

Dans un tube contenant du sulfocyanate de potassium en poudre fine et un peu humide, on fait passer un vigoureux courant de gaz chlorhydrique. Dans la partie supérieure du tube se dépose un sublimé blanc qui, lorsqu'on le chauffe doucement au sein du courant gazeux, se volatilise sans fondre pour se reformer dans une partie refroidie de l'appareil. On obtient toujours assez peu de ce produit, quelquefois point du tout. C'est un corps blanc comme neige qui se dissout facilement dans l'eau après avoir tournoyé à la surface. La difficulté de se procurer ce composé en quantité suffisante n'a pas permis d'en faire l'analyse; suivant toutes probabilités, il représente une chlorurée sulfurée AzH^2CSCl, d'une constitution analogue à la chlorurée que Woehler a obtenue avec l'acide cyanique et l'acide chlorhydrique, et que Gattermann et Schmidt ont préparée tout récemment, par une réaction des plus élégantes, en faisant réagir le gaz phosgène sur le sel ammoniac.

Action des acides en présence de l'eau.

L'action est différente suivant les proportions d'acide sulfocyanique d'acide minéral et d'eau mis en réaction. La température ne paraît influer que sur la durée de la réaction. Au-dessous de 10° centigrades, l'action progresse très lentement. Au-dessus de 40°, elle est très rapide. L'acide sulfocyanique est remarquablement stable, même en présence de beaucoup d'acide minéral, lorsqu'il se trouve en liqueur très diluée. En solution concentrée, en présence de traces d'acide minéral ou même sans acide, on observe la transformation comme en acides persulfocyanique et cyanique.

Lorsque l'acide persulfocyanique se trouve en solution aqueuse relativement concentrée et en présence de beaucoup d'acide minéral, on obtient, suivant la proportion d'eau en présence, ou bien de l'oxysulfure de carbone et de l'ammoniaque, ou bien de l'acide dithiocarbonique, son anhydrosulfure ou son bisulfure.

Acide chlorhydrique et acide sulfocyanique.

a) A 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de poids spécifique 1.2, convenablement refroidi, on ajoute, en remuant vivement, 50 centimètres cubes d'une solution de sulfocyanate de potassium, saturée à la température ordinaire.

Le mélange épaissit en raison du dépôt de chlorure de potassium; en même temps se dégage un courant plus ou moins actif, suivant la température, d'oxysulfure de carbone plus ou moins mélangé d'acide carbonique et de sulfure de carbone. A la température de 17° centigrades, il faut une douzaine d'heures pour décomposer tout l'acide sulfocyanique. A 25-30°, la réaction est bien plus rapide.

Il est bien facile de s'expliquer la formation de l'oxysulfure de carbone et de l'ammoniaque. Sous l'influence de l'acide, de l'eau se fixe sur l'acide sulfocyanique; il se forme de l'acide monothiocarbonique : $HS.CO.AzH^2$. Ce corps est instable et se dédouble immédiatement en oxysulfure de carbone et ammoniaque. Il nous reste à voir d'où provient l'acide carbonique assez abondamment mélangé à l'oxysulfure de carbone.

Si, au moment où la réaction de l'acide sulfocyanique a disparu, nous étendons le mélange ci-dessus avec de l'eau, il se sépare un précipité de couleur jaune bleuâtre, insoluble dans l'eau, qui apparaît sous le microscope en aggrégats de petits cristaux bien développés. Lorsque l'opération a été bien conduite, ce précipité ne contient que des traces d'acide persulfocyanique.

Après l'avoir lavé à l'eau froide, recueilli à la trompe, on le sèche aussi rapidement que possible au-dessus d'acide sulfurique.

L'analyse conduit à une composition centésimale un peu variable d'une opération à l'autre, mais qui se rapproche cependant de celle exigée par la formule CH^2AzS^2. En doublant cette formule, nous pouvons admettre que ce composé est formé de :

I. $$2HSCAz + H^2S + S = C^2H^4Az^2S^4.$$

b) Pour s'assurer de la réalité de cette hypothèse, on a fait passer dans le mélange de 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1.2$) et de 50 centimètres cubes de solution saturée de sulfocyanate de potassium, un courant d'hydrogène sulfuré. Ce gaz a été rapidement absorbé. En diluant avec de l'eau, on a obtenu en abondance un précipité abondant, semblable d'aspect et de propriétés au précédent. L'analyse a conduit à la formule CH^2AzS^2. Un essai comparatif exécuté en même temps avec le mélange ci-dessus, mais sans hydrogène sulfuré, n'a fourni que des traces de ce composé.

Il suit de là que c'est l'hydrogène sulfuré, formé dans une solution acide concentrée d'acide sulfocyanique, qui engendre le composé $C^2H^4Az^2S^4$ insoluble dans l'eau.

L'acide carbonique se forme par le dédoublement de l'acide cyanique engendré en même temps que l'hydrogène sulfuré, par hydratation de l'acide sulfocyanique :

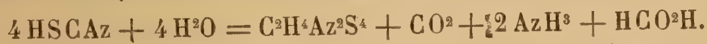
II. $$HSCAz + H^2O = HOCAz + H^2S.$$

et

III. $$HOCAz + H^2O = AzH^3 + CO^2.$$

D'où provient l'atome de soufre de la molécule $C^2H^4Az^2S^4$ (voir la formule I)? Celui-ci ne peut provenir que de l'acide sulfocyanique qui se réduit en acide cyanhydrique, lequel à son tour se dédouble immédiatement en acide formique et ammoniaque; de fait, la liqueur séparée du précipité contient une quantité assez sensible d'acide formique. La réduction de l'acide sulfocyanique dans le sens indiqué n'a rien qui puisse surprendre si l'on se rappelle que l'acide sélénocyanique se dédouble de même en sélénium et acide cyanhydrique.

La formation du corps insoluble aurait donc lieu d'après l'équation :



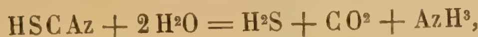
$$4\,HSCAz + 4\,H^2O = C^2H^4Az^2S^4 + CO^2 + 2\,AzH^3 + HCO^2H.$$

La liqueur filtrée de l'expérience *b*, traitée par de l'iode, fournit des flocons bruns qui se redissolvent par l'agitation; après quelques instants, du soufre se dépose en même temps qu'une nouvelle quantité du composé $C^2H^4Az^2S^4$.

Acide sulfurique et acide sulfocyanique.

On mélange 300 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré avec 200 centimètres cubes d'eau, et, après refroidissement, on ajoute 50 centimètres cubes d'une solution saturée à la température ordinaire de rhodanate de potassium, en ayant soin de bien agiter et refroidir au moment du mélange. Au bout de peu d'instants, on observe un vif dégagement d'oxysulfure de carbone. Après deux heures environ, on ne trouve plus trace d'acide sulfocyanique dans la liqueur qui peu à peu s'est épaissie tandis qu'il s'en sépare un solide blanc ou blanc jaunâtre cristallisé. On opère comme précédemment avec HCl, c'est-à-dire qu'on dilue et recueille le produit insoluble. Celui-ci contient moins de soufre que celui obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique; sa composition est intermédiaire entre $C^2H^4Az^2S^4$ et $C^2H^4Az^2S^3$ et consiste en réalité en un mélange de ces deux corps.

D'après cela, l'action des acides minéraux concentrés sur l'acide sulfocyanique engendre, par l'intermédiaire de l'hydrogène sulfuré formé dans la réaction :

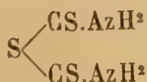


$$HSCAz + 2\,H^2O = H^2S + CO^2 + AzH^3,$$

les trois composés suivants :

L'acide dithiocarbamique HS.CS.AzH^2 (instable se dédoublant aussitôt en CS^2 et AzH^3);

son thioanhydride :



$$S\langle{}^{CS.AzH^2}_{CS.AzH^2}$$

et son bisulfure :

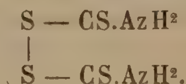
$$\begin{array}{l} S - CS.AzH^2 \\ | \\ S - CS.AzH^2. \end{array}$$

En même temps on forme l'acide monothiocarbonique :

$$HS.CO.AzH^2,$$

qui se dédouble en $CO.S$ et AzH^3.

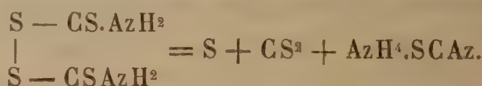
Pour identifier les anhydrodérivés de l'acide dithiocarbamique, on a préparé le dithiocarbonate d'ammoniaque qui, par l'action de l'iode, fournit en effet le bisulfure :



$$\begin{array}{l} S - CS.AzH^2 \\ | \\ S - CS.AzH^2. \end{array}$$

L'acide dithiocarbamique offre précisément la réaction caractéristique que nous avons observée : la solution étendue légèrement acidulée, l'iode provoque la formation de flocons bruns et plus tard d'un nuage de soufre déplacé. Dans une liqueur plus concentrée, l'addition d'iode provoque directement la cristallisation du bisulfure. Le produit ainsi obtenu est identique à celui qu'on a obtenu avec l'acide sulfocyanique.

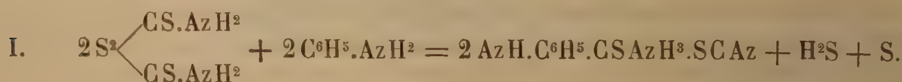
Le bisulfure thiocarbamique se présente sous la forme d'une poudre cristalline manifestement électrique. Chauffée à sec, elle dégage du sulfure de carbone et dans le résidu on trouve, entre autres produits, du sulfocyanate d'ammoniaque. Cette combinaison est assez stable vis-à-vis des acides, même concentrés et chauds; mais, chauffée avec de l'eau, elle se dédouble quasi quantitativement, suivant le schéma :



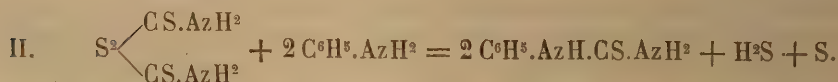
$$\begin{array}{l} S - CS.AzH^2 \\ | \\ S - CSAzH^2 \end{array} = S + CS^2 + AzH^4.SCAz.$$

Au contact de l'aniline, il y a réaction indiquée par une légère élévation de température et un dégagement d'hydrogène sulfuré. En chauffant au bain-marie, on achève la réaction qui fournit les corps suivants : sulfocyanate de monophénylethiocarbamide, diphénylethiocarbamide, rhodanammonium, soufre et sulfure de carbone.

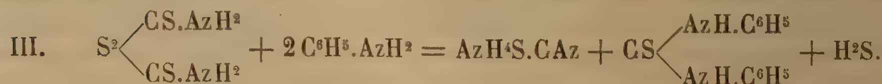
Leur production s'explique par les équations :



$$\text{I.} \quad 2\,S^2\begin{cases} CS.AzH^2 \\ CS.AzH^2 \end{cases} + 2\,C^6H^5.AzH^2 = 2\,AzH.C^6H^5.CSAzH^3.SCAz + H^2S + S.$$

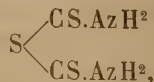


$$\text{II.} \quad S^2\begin{cases} CS.AzH^2 \\ CS.AzH^2 \end{cases} + 2\,C^6H^5.AzH^2 = 2\,C^6H^5.AzH.CS.AzH^2 + H^2S + S.$$



$$\text{III.} \quad S^2\begin{cases} CS.AzH^2 \\ CS.AzH^2 \end{cases} + 2\,C^6H^5.AzH^2 = AzH^4S.CAz + CS\begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \end{cases} + H^2S.$$

Quant à l'anhydride :



$$S\begin{cases} CS.AzH^2 \\ CS.AzH^2, \end{cases}$$

il n'a pas été obtenu jusqu'ici à l'état pur.

Résumé :

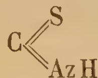
On sait que l'acide dithiocarbamique en solution alcaline se transforme en acide sulfocyanique. C'est même sur cette réaction qu'est basée la fabrication des rhodanates. Nous venons de montrer qu'en liqueur acide se produit la réaction exactement inverse : du sulfure de carbone s'ajoutant à l'acide sulfocyanique engendre l'acide dithiocarbamique

et ses anhydrides. Il faut, pour provoquer ces réactions, un grand excès d'acide concentré.

Comment s'expliquent ces réactions?

L'acide rhodanique (*c*) :

et le type des essences de moutarde, l'hypothétique (*d*) :



peuvent être tous deux considérés comme des anhydrides de l'acide dithiocarbamique. L'acide rhodanique offre le caractère acide bien marqué, tandis que le type des essences de moutarde est plutôt à considérer comme une base. Les essences de moutarde, on le sait, fournissent, au contact des acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, des amines et de l'oxysulfure de carbone.

On pourrait donc admettre que l'acide rhodanique, dans ses solutions neutres ou alcalines, possède la constitution de la formule (*c*) ci-dessus. Tandis qu'à l'état libre, en présence d'un acide fort, il subit partiellement la transformation en son isomère de la forme CS = AzH (*d*).

La combinaison, dont nous avons parlé au début de ce mémoire, obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le sulfocyanate de potassium serait alors le chlorhydrate de cette thiocarbamine.

$$CS = AzH.HCl.$$

Préparation de l'oxysulfure de carbone.

Ce corps est connu depuis longtemps, et Than, qui l'a découvert, a indiqué le moyen de le préparer par l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré sur la sulfocyanure de potassium. Les recherches qui précèdent ont fourni l'occasion de perfectionner sensiblement la méthode de préparation de Than et d'étudier ce gaz à l'état de pureté parfaite.

Pour obtenir l'oxysulfure de carbone, en vertu de la réaction

$$HS.CAz + H^2O = COS + H^3Az,$$

on prépare un mélange de 290 centimètres cubes ou 520 grammes d'acide sulfurique anglais et de 400 centimètres cubes d'eau. Après refroidissement, on ajoute 50 centimètres cubes de liqueur de sulfocyanate d'ammonium ou de potassium saturée à la température ordinaire. Le mélange se colore en rouge intense passant rapidement au jaune. A la température ordinaire, le gaz se dégage très lentement; à 20° se déclare un courant régulier d'oxysulfure de carbone qui, à 23-25°, a son intensité normale; à 30° le dégagement est très vif, presque tumultueux.

Lorsque le dégagement se ralentit, vers la fin de l'opération, on chauffe à 30-35° en agitant vivement le ballon.

Environ 1 gramme d'acide sulfocyanique échappe à la réaction; on trouve quelquefois dans la liqueur un léger précipité jaune, mélange d'acide persulfocyanique et des sulfures de l'acide dithiocarbamique.

Rendement. — Une solution de rhodanate d'ammonium, saturée à la température ordinaire, pèse 1.138 grammes au litre et contient dans 50 centimètres cubes, 34 gr. 58 de rhodanate d'ammonium correspondant à 26 gr. 85 d'acide rhodanique.

Une solution de rhodanate de potassium, dans les mêmes conditions, pèse 1,420 gr. et contient, dans 50 centimètres cubes, 47 gr. 92 de sel correspondant à 29 gr. 11 d'acide rhodanique. On peut donc indifféremment, en raison de la presque équivalence des degrés de saturation, employer les rhodanates d'ammonium ou de potassium.

Dans une opération exécutée dans les conditions ci-dessus, avec 50 centimètres cubes de rhodanate d'ammonium, on a obtenu :

Oxysulfure de carbone	20.0
Acide carbonique	0.5
Acide dithiocarbamique	0.2
Acide persulfocyanique et anhydrosulfures de l'acide dithiocarbamique	3.0
Sulfure de carbone	0.1
Rhodanate non décomposé	1.0

On voit que 75 pour 100 environ d'acide sulfocyanique se retrouvent métamorphosés en oxysulfure de carbone.

Purification de l'oxysulfure de carbone.

Le gaz, préparé suivant la méthode ci-dessus, est souillé par de petites quantités de sulfure de carbone, d'acide carbonique et des traces d'acide rhodanique.

A.-W. Hofmann, qui a découvert les phosphines, avait déjà remarqué qu'elles absorbent et fixent le sulfure de carbone; il a mis à profit cette propriété pour purifier l'oxysulfure de carbone et s'est servi à cet effet de la triéthylephosphine $(C^2H^5)^3P$.

L'auteur se sert de ce même composé ; l'absorption est complète lorsque l'on fait passer le courant de gaz moyennement actif dans un tube en U où il passe une couche de 1 à 2 centimètres de phosphine.

Il faut ensuite débarrasser l'oxysulfure de carbone des traces de ce dernier réactif, ce que l'on obtient par un passage sur l'acide sulfurique concentré et pur. Enfin, l'on se débarrasse de l'acide carbonique par une lessive concentrée de potasse caustique qui, à la vérité, retient aussi des traces d'oxysulfure de carbone, mais qui absorbe ce gaz bien plus difficilement que ne l'a indiqué Than. 100 grammes de lessive concentrée, préparée avec 1 partie de potasse en plaques et 2 parties d'eau n'absorbent que 1 à 2 décigrammes d'oxysulfure de carbone après une heure de passage de ce gaz, bulle à bulle.

Pour les usages ordinaires, il suffira, pour purifier l'oxysulfure de carbone, de le laver dans une lessive de potasse caustique. Si l'on veut obtenir le gaz à son plus grand état de pureté, il faudra le faire passer d'abord à travers une lessive alcaline, puis sur la triéthylephosphine et finalement sur l'acide sulfurique concentré pur.

Propriétés de l'oxysulfure de carbone.

A l'état pur, ce gaz est absolument *inodore*. Il agit sur l'organisme à la manière du protoxyde d'azote : il provoque un étourdissement subit avec anesthésie de courte durée, oppression de la poitrine et bourdonnements d'oreilles. Ces symptômes se dissipent aussi rapidement qu'ils se sont montrés, sans laisser aucune incommodité.

L'oxysulfure n'agit pas instantanément sur l'eau de baryte; mais, au bout d'une demi-minute, le trouble se déclare. L'eau de baryte permet donc de reconnaître la présence d'acide carbonique dans l'oxysulfure de carbone.

L'acétate de plomb, de même, reste limpide pendant plus d'un quart d'heure avant qu'on n'y observe aucune modification ; ensuite ce réactif se trouble et laisse séparer un précipité qui devient de plus en plus foncé.

L'iodure d'amidon ioduré bleu n'est de même décoloré qu'après quelque temps.

Ces faits semblent prouver que l'oxysulfure de carbone ne fixe l'eau que très lentement pour se transformer en acide carbonique et hydrogène sulfuré. Cette réaction paraît même ne point se passer en présence d'eau fortement acidulée. Aussi convient-il, pour recueillir le gaz oxysulfure de carbone, de se servir de préférence au mercure ou à l'eau pure, d'acide sulfurique coupé de son volume d'eau.

BREVETS PRIS A BERLIN CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES

Brevet F n° 3055.

Inscrit le 28 février 1887. — Exposé le 28 mai 1887.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.

Addition au brevet P R n° 39925.

Par FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation de l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique par l'action de deux parties ou plus des acides sulfuriques ordinaires, premier blanc (monohydrate) ou légèrement fumant, sur les sels de la β-naphtylamine, à des températures dépassant 150° centigrades.

Description :

Nous avons trouvé que l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique se produit plus nettement et en plus grande quantité lorsque, au lieu d'agir sur l'alcaloïde libre, on agit sur ses sels, notamment sur le sulfate de β-naphtylamine, sans autre modification d'ailleurs aux conditions indiquées dans notre brevet principal.

On procède, par exemple, comme suit :

Dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° chauffé à 160°-170°, on introduit 100 kilogrammes de sulfate de naphtylamine et l'on maintient la température pendant une heure environ. La réaction étant à terme, on verse dans l'eau et l'on purifie l'acide qui se sépare et qui n'est mélangé que d'une très minime quantité d'acide β-sulfonique, au moyen de son sel de chaux, ainsi qu'il est dit dans notre brevet principal.

L'acide à 66° peut être remplacé par de l'acide moins concentré ou contenant, au contraire, un peu d'anhydride, sans que le résultat final soit sensiblement modifié.

Au lieu de sulfate de β-naphtylamine, on peut employer tout autre sel du même alcaloïde.

Brevet P n° 3099.

Inscrit le 13 novembre 1886. — Exposé le 28 mai 1887.

Préparation des éthers de l'acide métadiamidodiphénique.

Addition à la demande de brevet P n° 3052.

Par le docteur L. PAUL, à Fürstenberg.

Objets du brevet :

1° Éthérification de l'acide métaazobenzoïque par l'alcool et l'acide sulfurique concentré.

2° Transformation de l'éther préparé en (1°) éther de l'acide diamidodiphénique par l'étain et l'acide chlorhydrique ou par le sulfure d'ammonium en solution alcoolique.

Description :

Les réactions qui ont permis à Gries (1) de transformer l'acide métanitrobenzoïque en acide diamidodiphénique s'appliquent également aux éthers de l'acide métanitroben-

(1) *Berichte*, t. 7, p. 1609.

zoïque. Soit, par exemple, l'éther éthylique de l'acide métanitrobenzoïque. On le transformera en azobenzoate d'éthyle suivant le procédé de Strecker (1), ou bien on en préparera par n'importe quelle méthode l'acide azobenzoïque, que l'on éthérifiera au moyen d'alcool et d'acide sulfurique.

En faisant réagir sur l'éther de l'acide métaazobenzoïque, l'acide chlorhydrique bouillant et l'étain, séparant ensuite le métal au moyen d'hydrogène sulfuré, concentrant à sirop, puis étendant de nouveau d'eau et filtrant, on obtient une cristallisation du chlorhydrate du diamidodiphénate éthylique en fines aiguilles blanches.

L'ammoniaque déplace la base de la solution aqueuse de ses sels en flocons blancs, qui cependant ne sont pas tout à fait insolubles dans l'eau.

On parvient au même produit en réduisant en solution alcoolique le sulfure d'ammonium.

Le chlorhydrate du diamidodiphénate éthylique ainsi obtenu peut être utilisé directement pour la préparation de matières colorantes azoïques. Ces couleurs se distinguent de celles que fournit l'acide diamidodiphénique non éthérifié, par leur moindre solubilité. Tandis que la couleur azoïque dérivée de l'acide tétrazodiphényledicarbonique (2) et de l'acide β-naphtol-γ-disulfonique est soluble dans l'eau, au point que son sel d'ammonium ne peut être déplacé de ses solutions par le sel marin, la couleur préparée avec le tétrazodiphényledicarbonate d'éthyle, et le même sulfonaphtol, précipite déjà en présence de petites quantités d'eau salée.

Préparation des éthers métaazobenzoïques. — Comme exemple, nous indiquons la manière de préparer le métaazobenzoate d'éthyle. L'acide azobenzoïque récemment précipité, encore humide, est délayé dans l'alcool fort chaud ou froid et refiltré; on le débarrasse ainsi suffisamment de l'eau qui l'imprègne. On le reprend à nouveau par l'alcool et on ajoute lentement à la bouillie fluide un volume d'acide sulfurique à 66° à peu près égal à celui de l'alcool. L'acide se dissout, tandis que la température s'élève à 100° environ. On maintient cette température jusqu'à ce que la quantité d'éther n'augmente plus, ce dont on s'assure en étendant d'eau un échantillon du produit, ajoutant un excès d'ammoniaque et observant la quantité d'éther déplacé. On verse dans l'eau, on filtre et on lave le précipité, puis on le fait digérer à froid avec de l'ammoniaque. La portion insoluble, recueillie et lavée, est dissoute dans un peu d'alcool bouillant, d'où le métaazobenzoate d'éthyle cristallise, comme l'on sait, en longs prismes jaunes orangés.

Brevet S n° 3626.

Inscrit le 7 janvier 1887. — Exposé le 2 juin 1887.

Procédé de préparation de l'acétate de benzyle et du diacétate d'éthylène.

Par Ed. Seeligin, à Dresde.

Objet du brevet :

Préparation des acétates de benzyle ou d'éthylène par la réaction des chlorures ou bromures de benzyle ou d'éthylène sur les acétates alcalins en solution dans l'acide acétique.

Description :

On peut faire réagir le chlorure de benzyle sur l'acétate de sodium en solution acé-

---

(1) *Ann.*, p. 129.

(2) On remarquera que c'est l'acide *diamidodiphényledicarbonique* qui, dans la description du présent brevet, est désigné, improprement et par abréviation, sous l'appellation d'acide *diamidodiphénique.*

tique, soit au réfrigérant ascendant en chauffant à l'ébullition pendant 30 à 40 heures, soit à une température plus élevée, en vase clos. On emploie :

Chlorure de benzyle	300	kilogrammes.
Acétate de sodium sec	200	—
Acide acétique cristallisable	400	—

La réaction achevée, on chasse l'acide acétique par distillation en poussant la température jusqu'à 14°, puis on reprend le contenu de l'alambic par l'eau. L'acétate de benzyle se sépare; on le purifie par filtrage, lavage et dessiccation, ou par rectification.

On opérera de même pour préparer le diacétate d'éthylène. On mettra en ébullition :

Dibromure d'éthylène	74	kilogrammes.
Acétate de sodium	80	—
Acide acétique cristallisable	200	—

Ici, on ne peut purifier comme précédemment en étendant l'acide acétique avec de l'eau, à cause de la notable solubilité de l'acétate d'éthylène dans ce liquide. Il faudra distiller à l'alambic jusqu'à 140° environ, reprendre le résidu de sels par l'éther, chasser ce solvant, joindre l'extrait à la portion distillée tout d'abord, puis rectifier méthodiquement en fractionnant de 10 en 10 degrés. Le diacétate d'éthylène se rassemble dans les fractions passant entre 170° et 187°.

Brevet B n° 4579.

Inscrit le 2 avril 1887. — Exposé le 6 juin 1887.

Préparation de combinaisons solubles de la naphtazarine et des sulfites, teinture en tons noirs ou gris au moyen de cette combinaison ou de la naphtazarine.

Par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objets du brevet :

1° Transformation de la naphtazarine en combinaisons solubles dans l'eau en la traitant par des sulfites neutres ou acides de sodium, de potassium ou d'ammonium.

2° Procédé pour obtenir sur les fibres textiles, par voie de teinture ou d'impression, des laques de chrome et de naphtazarine, en appliquant la naphtazarine ou ses combinaisons solubles indiquées en 1° avec des mordants chromiques.

Description :

On traite la naphtazarine à l'état aussi divisé que possible et au mieux sous la forme d'une pâte à 10 pour 100 de substance sèche par 2 ou 3 fois son poids d'une solution de bisulfite de sodium à 38°-40° Baumé. Après avoir bien malaxé la pâte, on l'expose pendant quelques jours à une température de 50°-70° Baumé. Dans ces conditions, la naphtazarine se dissout peu à peu; on sépare par le filtre une certaine quantité de substance inattaquée que l'on reprend en charge dans une opération subséquente.

La naphtazarine se trouve dans le liquide filtré sous la forme d'une combinaison soluble qui peut être utilisée dans la teinture et l'impression.

On obtient un résultat semblable en traitant la naphtazarine par les bisulfites de potassium ou d'ammonium, ou par les sulfites neutres en proportions convenables.

Voici les propriétés de la combinaison bisulfitique de la naphtazarine : elle n'est pas modifiée par les acides, tandis qu'au contraire les alcalis libres ou carbonatés la détruisent facilement. Ses solutions aqueuses sont colorées en brun avec une fluorescence bleue-verte bien marquée; elles peuvent être traitées par l'acide chlorhydrique concentré ou l'acide sulfurique de moyenne concentration, sans que la naphtazarine se sépare, même à l'ébullition.

En ajoutant du carbonate de sodium à la solution de naphtazarine bisulfitique et chauffant au contact de l'air, la liqueur passe d'abord au vert, puis au bleu foncé. L'addition d'un acide à cette liqueur bleue en déplace la naphtazarine. On observe le même phénomène avec les alcalis caustiques; il est, dans ce cas, encore plus marqué et s'achève même à froid.

Comme mordants de chrome, on peut employer presque tous ceux dont on fait usage habituellement pour la teinture ou l'impression, notamment, pour le coton, l'acétate de chrome, et, pour la laine, l'alun de chrome ou le chromate de potassium associé aux acides tartrique, oxalique, sulfurique, etc.

Pour empêcher le dédoublement du sulfite double et le dépôt de naphtazarine dans le bain de teinture, on ajoute par mètre cube environ 1 litre d'acide acétique à 7° Baumé pour les eaux moyennes, un peu plus pour les eaux dures.

Les fibres animales peuvent être d'abord mordancées en chrome, et teintes ensuite dans le bain de sulfite de naphtazarine; mais il est généralement plus commode de mordancer et de teindre dans un seul et même bain.

Pour le coton, il convient de le préparer d'abord en chrome et de teindre ensuite.

Voici des exemples de couleurs pour l'impression des fibres végétales :

Composition pour noir :

Pâte de naphtazarine à 10 pour 100	4 kilogrammes.
Bisulfite de sodium de 38 à 40° Baumé	0 lit. 600.

Après 24 heures de digestion, on ajoute :

Acétate de chrome à 20° Baumé	0 lit. 500.
Acide acétique à 6° Baumé	0 lit. 500.
Épaissisant (amidon)	4 kil. 500.

Composition pour gris :

Composition pour noir ci-dessus	1 kilogramme.
Épaissisant (amidon)	4 —

Si, au lieu d'employer la naphtazarine, on emploie sa combinaison bisulfitique, que l'on peut concentrer par évaporation ou mettre en pâte en la déplaçant par le sel marin, on remplacera la naphtazarine par le double de son poids de combinaison bisulfitique supposée sèche. Les autres éléments de la couleur comme ci-dessus.

Les opérations suivantes : impression, vaporisage, lavage, avivage, ne diffèrent en rien de celles usitées pour les couleurs d'alizarine.

Brevet F n° 3140.

Inscrit le 22 février 1887. — Exposé le 16 juin 1887.

Procédé de préparation d'oxypyrazol par l'action des amides de l'éther acétylacétiques simples ou substituées sur la phénylehydrazine.

Par Meister Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation d'oxypyrazol par l'action des amides simples ou substituées de l'éther acétylacétique sur la phénylehydrazine. Ces amides, notamment l'acétylacétamide, l'acétylacétanilide, l'acétylacétonaphtalide, l'acétylacétotoluide, réagissent avec la phénylehydrazine en fournissant le même oxypyrazol que l'acide acétylacétique lui-même.

Description :

On mélange, par exemple, quantités équivalentes d'acétylacétanilide et de phénylehydrazine, et l'on chauffe pendant quelques heures à 150°-200°. Pour extraire le phényleméthyloxypyrazol (oxypyrazol ou phényleméthylepyrazolon), on reprend par la soude caustique.

Si l'on met en réaction un excès de phénylehydrazine, on produit directement le composé décrit dans nos précédents brevets sous le nom de *bis-phényleméthylepyrazolon*, que l'on prépare aussi au moyen du phényleméthylepyrazolon et de la phénylehydrazine.

Au lieu de l'acétylacétanilide, on peut employer l'acétylacétamide, qui fond à 90°, ou l'acétylacétonaphtalide, etc. Le procédé est identique : on chauffe l'amide avec la phénylehydrazine à 150°-200°. Quelle que soit l'amide employée, on obtient le même phényleméthylepyrazolon (1).

Brevet O n° 904.

Inscrit le 13 janvier 1887. — Exposé le 16 juin 1887.

Perfectionnements dans la préparation des matières colorantes azoïques obtenues en faisant réagir les chlorures de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle sur les métadiamines aromatiques.

Addition à la demande de brevet O n° 881.

Par K. Œhler, à Offenbach.

Objet du brevet :

Matières colorantes obtenues en combinant une molécule des sels de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle avec une molécule des acides sulfoniques des métadiamines dont il est parlé en 1° dans notre brevet principal, puis en combinant ce produit intermédiaire avec une seconde molécule, soit de l'un des acides sulfoniques précédents, soit d'acide métaamidobenzolsulfonique, soit des acides sulfoniques de l'α ou de la β-naphtylamine, en solution alcaline.

Description :

Soit une solution de chlorure de tétrazodiphényle préparée suivant les indications de l'exemple III de notre brevet principal. Nous le versons dans une liqueur contenant :

Métaxylènediaminesulfonate de sodium	23 kilogrammes.
Eau	500 litres.

La combinaison qui s'effectue à molécules égales des deux constituants se sépare à l'état de flocons bruns-noirs. Là-dessus on mélange avec une solution de :

Métaphénylènediaminesulfonate de sodium	21 kilogrammes.
Eau	500 litres.

et l'on ajoute peu à peu du sel de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline. La réaction s'achève par un repos d'une douzaine d'heures à la température ordinaire. On déplace la matière colorante par le sel, on l'exprime et on la sèche. Elle teint le coton, en bain alcalin, en nuances rouge-orangé résistantes au savon.

Sans changer quoi que ce soit à la marche de l'opération, on peut, dans l'exemple cité, remplacer l'acide métaphénylènediaminesulfonique par ses homologues ou produits de substitution, ou par les acides α ou β-naphtylaminesulfoniques, pris en proportions équivalentes.

---

(1) Knorr, *Habilitationsschrift*, 1885; *Erlangen*, p. 34-37.

Brevet M n° 4961.

Inscrit le 29 janvier 1887. — Exposé le 20 juin 1887.

Préparation d'une couleur pour la teinture des fibres textiles.

Par Thomas Maxwell, à Kutherglon, et Jonh Yung, à Glascow.

Objets du brevet :

1° On prépare une matière colorante propre à la teinture en mélangeant intimement des pigments de chrome ou de fer, du bleu de Prusse, de l'outre-mer, du cinabre, de la suie, etc. (?) très finement divisés, avec une huile non saponifiable, telle qu'un hydrocarbure lourd.

2° On se sert de la composition préparée suivant (1°) pour teindre, par aspersion ou par arrosage, les fibres au moment de leur préparation dans les machines d'Opener ou de Wolf.

Description :

Notre invention consiste en perfectionnements dans la préparation et l'application des couleurs sur les fibres textiles avant leur filage. Le travail, par notre nouveau procédé, est à la fois plus rapide et plus économique. Nous nous servons des pigments les plus répandus dans le commerce : oxydes ou sels de chrome, de fer, bleu de Prusse, outremer, noir de fumée, cinabre, etc. Si la couleur commerciale n'est pas encore à un degré de division suffisant, nous la soumettons à un broyage préalable pour l'amener à l'état de poudre impalpable.

La couleur est ensuite mélangée avec une huile non saponifiable, en proportions telles que, par un bon malaxage, on obtienne une pâte bien homogène. Nous opérons ce mélange dans une marmite munie d'un agitateur à palettes où nous chargeons d'abord la poudre colorante et où nous faisons arriver peu à peu, en agitant continuellement, l'huile nécessaire, et, lorsque le produit paraît bien uniformément composé, nous le tamisons pour briser les grumeaux qui ont pu se produire et augmenter encore la pénétration du corps solide par l'huile.

On obtient de bons résultats avec 1 partie d'huile pour 4 parties de pigment. Comme huile, on peut se servir de n'importe quel hydrocarbure lourd.

La teinture s'obtient en arrosant ou aspergeant les fibres pendant leur passage dans les machines (cardeuses ?) d'Opener ou de Wolf.

Ces machines étendent bien également la matière colorante sur la fibre. Nous employons environ 1 partie de couleur pour 16 parties de fibre textile.

Brevet B n° 7470.

Inscrit le 4 mars 1887. — Exposé le 20 juin 1887.

Procédé de préparation de la tétrahydroparaoxyquinoléine et transformation de celle-ci en thalline.

Addition au brevet n° 30426.

Par Badische anilin und Sodafabrick, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objets du brevet :

1° Préparation de la tétrahydroparaoxyquinoléine fondant à 148°, en chauffant pendant 12 heures à 100°-105° centigrades la paraoxyquinoléine (1 partie) avec un mélange réducteur de 4 parties d'étain et 8 parties d'acide chlorhydrique concentré.

2° Transformation de la tétrahydroparaoxyquinoléine en son éther méthylique (thalline) au moyen des procédés d'éthérification connus.

Description :

De même que le paraquinanisol de notre brevet principal (D. R. P., n° 30426), la paraoxyquinoléine est capable, dans certaines conditions, de fixer 4 atomes d'hydrogène et de se transformer ainsi en tétrahydroparaoxyquinoléine qui, par méthylation, fournit la thalline.

I. — Pour préparer la tétrahydroparaoxyquinoléine, on chauffe pendant 12 heures à 100°-105° centigrades un mélange de :

Paraoxyquinoléine	100 grammes.
Acide chlorhydrique	800 —
Étain	400 —

La réaction achevée, on étend de beaucoup d'eau, on déplace l'étain à l'état de sulfure, on filtre et on concentre. La liqueur réduite, neutralisée avec précaution par le carbonate de sodium, fournit la tétrahydroparaoxyquinoléine à l'état de poudre blanche. On peut la purifier par recristallisation dans l'alcool étendu. Elle est soluble dans les acides et les alcalis, fond à 148° centigrades et fournit un acétyle dérivé en belles aiguilles blanches qui fondent à 82° centigrades.

II. — Pour méthyler le tétrahydroparaoxyquinoléine, on peut se servir de l'une quelconque des méthodes d'éthérification connues.

Nous avons trouvé avantageux de la traiter en solution dans l'alcool méthylique par les quantités calculées de soude caustique et d'iodure de méthyle. Après quelques heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on verse le produit dans l'eau; la thalline se sépare et on la purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans la ligroïne.

Brevet L n° 4003.

Inscrit le 15 novembre 1886. — Exposé le 30 juin 1887.

Transformation de certaines matières colorantes obtenues suivant le brevet n° 38.735 en couleurs insensibles à l'action des alcalis.

Deuxième addition au brevet n° 38735.

Par A. Leonhardt et Cᵉ, à Mühlheim.

Objets du brevet :

Transformation de couleurs qui ont la propriété de virer au contact des alcalis en couleurs insensibles à l'action de ces réactifs; ce procédé s'applique notamment aux matières colorantes obtenues :

A. Avec l'acide tétrazostilbènedisulfonique et le phénol ou le crésol.

B. Avec le produit de condensation obtenu par l'action des lessives alcalines sur l'acide paranitrotoluènesulfonique.

Les couleurs de la série A sont soumises à l'éthérification par un radical alcoolique; la couleur B est traitée par le chlore, le brome ou l'acide nitrique.

Exemples :

I. — Soit la matière colorante engendrée par le tétrazostilbènedisulfoconjugué et le phénol. On chauffe pendant plusieurs heures, dans un vaisseau fermé communiquant avec un réfrigérant ascendant, un mélange de :

Matière colorante	6 kil. 2.
Lessive de soude caustique à 30 pour 100	2 kil. 5.
Chlorure de benzyle	3 kilogrammes.
Alcool	10 litres.

Lorsqu'on estime la réaction à terme, on distille l'alcool. Le résidu est lessivé à l'eau chaude légèrement alcalinisée qui enlève la matière colorante non éthérifiée. Sur le filtre reste la couleur benzylée qui communique aux fibres des nuances parfaitement indifférentes à l'action du savon ou des bains alcalins.

II. — Pour éthyler la même matière colorante, on chauffera pendant 8 heures, dans un autoclave, à 70°-80°, un mélange de :

Matière colorante	6 kil. 2.
Eau	30 litres.
Lessive de soude à 30 pour 100	2 kil. 5.
Bromure d'éthyle	6 kilogrammes.

Après refroidissement, on filtre le contenu des autoclaves et on débarrasse la couleur éthylée du produit non transformé par des lavages à l'eau alcaline étendue et légèrement salée.

On peut également éthyler avec le sulfovinate de sodium. On opère en solution alcoolique, en vase clos, à 140°-150° centigrades.

III. — Soit le produit de condensation, matière colorante rouge, obtenu en traitant l'acide paranitrotoluènesulfonique par la soude caustique. On fera bouillir pendant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de :

Matière colorante	10 kilogrammes.
Eau	100 litres.
Acide nitrique à 40° Baumé	9 kilogrammes.

La réaction achevée, il suffit d'alcaliniser le produit et de déplacer la matière colorante par le sel.

IV. — On met en suspension, dans environ 100 litres d'eau, 10 kilogrammes du même produit de condensation, et l'on ajoute une dissolution alcaline de :

Brome	5 kilogrammes.
Lessive de soude à 30 pour 100	15 —

La liqueur acidulée par l'acide sulfurique est abandonnée à elle-même ; la réaction s'achève à froid.

On isole la matière colorante comme dans l'exemple III.

V. — On traite de même à froid :

Matière colorante (de condensation)	10 kilogrammes.
Eau	100 litres.
Chlorure de chaux solide ordinaire	9 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 21° Baumé environ	17 —

Après quelques jours de digestion, on alcalinise avec sel de soude, filtre et déplace la matière colorante par le sel.

Nous remarquons expressément que les proportions ci-dessus et les températures indiquées n'ont rien d'absolu et peuvent être modifiées dans de larges limites. Nous ne les donnons qu'à titre d'exemples pour l'application de notre procédé.

Brevet A n° 1501.

Inscrit le 29 juin 1886. — Exposé le 30 juin 1887.

Procédé de préparation d'un acide dioxynaphtalinemonosulfonique.

Par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Acide dioxynaphtalinemonosulfonique obtenu en fondant l'acide naphtalinetrisulfonique préparé suivant notre brevet P. R., n° 38281, avec de la soude caustique à une température de 250° centigrades.

Description :

Dans une lessive caustique préparée avec :

Soude caustique solide	10 parties.
Eau	1 —

et chauffée à 250°, nous introduisons :

Acide naphtalinetrisulfonique	4 parties.

On maintient la température jusqu'à ce que l'écume qui se produit au début soit tombée; lorsque la réaction est à point, une tâte prélevée dans la fusion, dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis étendue d'eau et neutralisée par l'ammoniaque, fournit une liqueur brune avec fluorescence bleue. On reprend le produit par l'eau, on acidule et on fait bouillir assez longtemps pour chasser l'acide sulfureux; on alcalinise de nouveau par un alcali et l'on peut employer directement cette liqueur pour la préparation de matières colorantes. Les sels de l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique sont extrêmement solubles dans l'eau. Pour isoler et purifier le sel de sodium, il faut reprendre le mélange de sels obtenu par l'évaporation à sec de la liqueur bouillie comme il vient d'être dit, par de l'alcool à 80 pour 100.

Brevet A n° 417.

Inscrit le 30 juin 1886. — Exposé le 30 juin 1887.

Matières colorantes azoïques jaunes brunes ou rouges brunes obtenues avec l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique du brevet précédent (A n° 1501).

Par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation de matières colorantes par la combinaison de l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique, préparé suivant le brevet A., n° 1501, avec les diazo dérivés de l'aniline, des α et β-naphtylamines, de l'acide sulfanilique, des acides α et β-naphtylaminesulfoniques.

Description :

En combinant l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique avec le diazobenzol, l'acide paradiazobenzolsulfonique, l'α-diazonaphtaline ou l'acide α-diazonaphtalinesulfonique, on obtient des matières colorantes jaunes, brunes ou rouges-brunes que la laine prend très bien sur bains acides. La préparation de ces matières colorantes consiste simplement à faire réagir sur une solution alcaline contenant 26 *parties du sel de sodium de l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique* une liqueur contenant l'un des diazo dérivés ci-dessus, obtenue suivant les formules habituelles, en traitant par l'acide nitreux une solution acide de :

Aniline	6 parties.
Ou bien acide sulfanilique	17 —
— α-naphtylamine	14 —
— acide α-naphtylaminesulfonique	26 —

Brevet F n° 3077.

Inscrit le 31 décembre 1886. — Exposé le 4 juillet 1887.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.

Deuxième addition au brevet n° 39925.

FARBENFABRIKEN, autrefois FR. BAYER et C^e, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Transformation de l'acide β-naphtylamine-γ-monosulfonique en acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique en chauffant cet acide, soit tout formé, soit en cours de préparation, avec de l'acide sulfurique à une température supérieure à 150° centigrades.

Description :

L'acide β-naphtylamine-γ-monosulfonique a été obtenu par Dahl en traitant la β-naphtylamine par l'acide sulfurique à 66° à une température qui ne doit pas dépasser 25° centigrades (voir nos brevets P. R., n^os 29084, 32271 et 32276). Chauffé à haute température en présence d'acide sulfurique, cet acide se transforme nettement en un isomère qui se distingue de l'acide γ notamment, parce que son sel barytique cristallise de ses solutions aqueuses en beaux feuillets brillants. Cet acide n'est autre que l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique de notre brevet principal.

Voici comment nous provoquons cette transformation :

On introduit 1 partie d'acide β-naphtylamine-γ-monosulfonique dans 3 parties d'acide sulfurique chauffé à 160°-170° et l'on maintient cette température pendant deux heures environ. On verse ensuite le produit dans l'eau, on laisse reposer pendant quelque temps, puis l'on recueille l'acide δ, qui se sépare presque en totalité. On peut le purifier par l'intermédiaire de son sel de baryum ou de calcium.

Au lieu d'employer l'acide γ préalablement isolé, on peut, plus simplement, porter à 160°-170°, en présence d'acide sulfurique en excès, le produit de l'attaque à basse température de la β-naphtylamine par l'acide sulfurique.

Brevet F n° 3104.

Inscrit le 22 janvier 1887. — Exposé le 4 juillet 1887.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique.

Troisième addition au brevet n° 39925.

FARBENFABRIKEN, autrefois FR. BAYER et C^e, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Procédé de transformation de l'acide β-naphtylamine-α-monosulfonique en acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique, consistant à chauffer le premier de ces acides soit tout formé, soit en cours de préparation, avec de l'acide sulfurique, à une température supérieure à 150° centigrades.

Description :

L'acide β-naphtylamine-α-monosulfonique s'obtient le plus facilement en chauffant l'acide β-naphtol-α-monosulfonique avec de l'ammoniaque (voir nos brevets n^os 20760 et 18027). Chauffé avec de l'acide sulfurique à température élevée, cet acide subit une transformation moléculaire et se métamorphose de la même manière que l'acide β-naphtylamine-γ-monosulfonique, nettement et presque sans perte, en acide β-naphtylamine-

δ-monosulfonique. On sait que nous préparons avec ce dernier, par combinaison avec le tétrazodiphényle et le tétrazoditolyle, des matières colorantes rouge orangé et rouge bleuté très précieuses. On obtiendra directement l'acide delta en chauffant à une température supérieure à 150° la solution sulfurique des acides alpha et gamma résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la β-naphtylamine.

Brevet K n° 5410.

Inscrit le 7 mars 1887. — Exposé le 11 juillet 1887.

Matières colorantes préparées avec le tétrazodibenzoldiphényle ou ses homologues et la résorcine, l'orcine et l'acide naphtionique.

Par Edouard Kegel, à Leipzig.

Objet du brevet :

I. — Matières colorantes obtenues en combinant 1 molécule des tétrazo dérivés suivants :

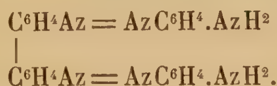
a. — Tétrazodibenzolazodiphényle.
b. — Tétrazoditoluolazodiphényle.
c. — Tétrazodixylolazodiphényle.
d. — Tétrazodicumolazodiphényle.
e. — Tétrazobenzoltoluolazodiphényle.
f. — Tétrazobenzolxylolazodiphényle.
g. — Tétrazobenzolcumolazodiphényle.
h. — Tétrazotoluolxylolazodiphényle.
i. — Tétrazotoluolcumolazodiphényle.
k. — Tétrazoxylolcumolazodiphényle.

avec 2 molécules de résorcine ou d'orcine.

II. — Matières colorantes obtenues en combinant 1 molécule des tétrazo dérivés énumérés ci-dessus avec 1 molécule d'acide naphtionique et 1 molécule d'orcine ou de résorcine.

Description :

En faisant réagir un excès d'aniline et de chlorhydrate d'aniline sur le tétrazodiphényle, on obtient, suivant le même type de réaction qui engendre l'amidoazobenzol, du diamidodibenzolazodiphényle :



$$\begin{array}{l} C^6H^4Az = AzC^6H^4.AzH^2 \\ | \\ C^6H^4Az = AzC^6H^4.AzH^2. \end{array}$$

Le chlorhydrate de cette diamine cristallise en petites aiguilles d'un bleu d'acier.

En opérant de même avec d'autres alcaloïdes, homologues de l'aniline, les toluidines, xylidines, cumidines, on obtient les homologues du diamidodibenzolazodiphényle.

Toutes ces diamines se transforment aisément sous l'action de l'acide nitreux, en tétrazo dérivés qui fixent l'orcine ou la résorcine, en solutions neutres ou alcalines, engendrant aussi des matières colorantes écarlates dont la nuance est d'autant plus teintée de bleu que le radical hydrocarboné de la diamine est plus riche en carbone. Ces matières colorantes sont insolubles dans l'eau pure ou acidulée ou dans les solutions des carbonates alcalins; mais elles se dissolvent bien dans les lessives caustiques et teignent alors le coton, sur bain alcalin en nuances rouges résistantes au lavage et au savon.

On peut obtenir des combinaisons mixtes en faisant agir 1 molécule de tétrazo dérivé sur 1 molécule d'acide naphtionique, puis en combinant le produit intermédiaire ainsi formé avec 1 molécule de résorcine ou d'orcine.

Exemple :

Le diamidodibenzolazodiphényle, obtenu en partant de 28 kilogrammes de sulfate de benzidine, lavé et purifié, mais non desséché, est mis en suspension dans 300 litres d'eau et 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré. On traite maintenant par le nitrite de sodium, que l'on ajoute lentement, en ayant soin de maintenir la température constamment basse au moyen d'addition de glace, jusqu'à ce que l'on reconnaisse dans la liqueur une trace d'acide nitreux libre.

Si, à ce moment, la quantité de nitrate ajouté correspond à 14 kilogrammes de sel sec, on fait couler la liqueur tétrazoïque dans une solution froide de 22 kilogrammes de résorcine ou 28 kilogrammes d'orcine dans 200 litres d'eau et 25 kilogrammes de soude calcinée.

La couleur se sépare aussitôt sous la forme d'un précipité rouge-brun très divisé, que l'on recueille et que l'on lave. On peut employer directement cette pâte ou bien la purifier en la dissolvant dans une lessive caustique, traitant par la chaux, filtrant et évaporant à douce température.

Pour préparer une combinaison mixte, on fait réagir, par exemple, la liqueur tétrazoïque obtenue comme ci-dessus sur une solution de 31 kilog. 8 de naphtionate de sodium cristallisé avec 46 kilogrammes d'acétate de sodium dans 150 litres d'eau. On ajoute ensuite une solution de 11 kilogrammes de résorcine ou de 14 kilogrammes d'orcine dans 100 litres d'eau. Après un repos de 24 heures, on neutralise avec sel de soude, recueille la matière colorante, lave, purifie et sèche.

Brevet F n° 3216.

Inscrit le 2 mai 1887. — Exposé le 11 juillet 1887.

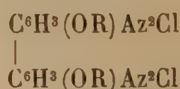
Matières colorantes bleues préparées avec le tétrazodiphénoléther.

Deuxième addition au brevet n° 38802.

Par Fr. Bayer et Cᵉ, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Matières colorantes bleues résultant de l'action d'une molécule d'un tétrazodiphénoléther du type :



$$\begin{array}{l} C^6H^3(OR)Az^2Cl \\ | \\ C^6H^3(OR)Az^2Cl \end{array}$$

R étant du méthyle, de l'éthyle, du propyle, du butyle ou de l'amyle, sur une molécule d'acide α-naphtolsulfonique et une molécule d'acide β-naphtol-δ-monosulfonique.

Description :

On diazote à froid, au moyen de la quantité théorique de nitrite de sodium, un sel d'un diamidodiphénoléther dissous dans l'eau avec un excès d'acide chlorhydrique. La liqueur tétrazoïque ainsi obtenue est coulée lentement dans une solution froide d'α-naphtol-α-monosulfonate de sodium, acidulée par l'acide acétique et soigneusement remuée. Supposons qu'il ait fallu employer, pour diazoter, exactement 10 kilogrammes de nitrite de sodium, il faudra mettre en réaction 18 kilogrammes d'α-naphtol-α-monosulfonate de sodium.

Après quelque temps de repos, il se forme un précipité noir, produit intermédiaire contenant encore un groupe diazo actif. On le recueille et on le fait réagir sur une solution alcaline de 20 kilogrammes de β-naphtol-δ-monosulfonate de sodium. Il se forme une matière colorante rouge bleuté que l'on déplace par le sel, filtre et sèche.

Brevet C n° 2258.

Inscrit le 14 avril 1887. — Exposé le 11 juillet 1887.

Purification de l'anthracène brut.

CHEMISCHE FABRIK ACTIENGESELLSCHAFT, à Hambourg.

Objet du brevet:

Purification de l'anthracène brut par redissolution dans des bases des séries de la pyridine, de l'aniline ou de la quinoléine, ou dans des mélanges de ces bases avec des benzols ou d'autres hydrocarbures analogues; la solution, préparée à chaud, laisse déposer par le refroidissement de l'anthracène assez pur, tandis que les composés qui l'accompagnent dans le produit brut, le carbazol notamment, restent en dissolution.

Description :

Les auteurs du brevet ont constaté que l'anthracène est notablement moins soluble, dans les alcaloïdes ou mélanges d'alcaloïdes et d'hydrocarbures indiqués dans l'objet du brevet, que les impuretés qui l'accompagnent d'ordinaire, le carbazol en particulier, dont il est si difficile de le débarrasser. Cette observation leur permet d'obtenir, par simple dissolution à chaud et cristallisation, un anthracène très riche, exempt surtout, ce qui est important, de carbazol et de ses homologues.

On peut se servir des bases du goudron, bases pyridiques extraites des benzols légers au moyen des procédés indiqués dans les brevets D. R. P., nos 34947 et 36372. Dans une marmite à agitateur chauffée extérieurement dans un bain de vapeur ou d'eau salée, on introduit 1 partie d'anthracène brut et 1 1/2 à 2 parties de solvant. On chauffe, en agitant, jusqu'à parfaite dissolution.

Après refroidissement, on sépare mécaniquement l'anthracène cristallisé d'avec les liqueurs mères chargées de produits étrangers.

On opère exactement de même avec les bases des séries de l'aniline et de la quinoléine, qui bouillent à des températures plus élevées. Il est avantageux, dans ce cas, de mélanger les alcaloïdes avec partie égale de benzol léger.

Brevet F n° 3186

Inscrit le 9 avril 1887. — Exposé le 11 juillet 1887.

Procédé de préparation d'amidobenzophénones dialkylées.

Par FARBWERKE, autrefois MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1° Composés colorants obtenus en condensant les combinaisons halogénées des anilides ou naphtalides résultant de l'action de l'acide benzoïque ou du chlorure de benzoyle sur l'aniline et ses homologues ou sur la naphtylamine (*a*) avec des amines aromatiques tertiaires (*b*).

Les amines (*a*) comportent :

Aniline, orthotoluidine, paratoluidine, métaxylidine, pseudocumidine ;

Diméthyleparaphénylènediamine ;

Métaphénylènediamine;

Benzidine et α-naphtylamine.

Les anilines (*b*) sont :

La diméthylaniline, la diéthylaniline, la méthylebenzylaniline, la méthylediphénylamine.

2° Transformation des composés colorants obtenus suivant (1°) en acétones, par un traitement par les acides dilués.

Description :

Diméthylamidobenzophénone.

On mélange avec précaution, en agitant continuellement :

Benzanilide	20 kilogrammes.
Diméthylaniline	40 —
Oxychlorure de phosphore	20 —

et l'on chauffe doucement, en continuant à remuer, jusqu'à ce qu'une réaction assez vive se manifeste par l'élévation subite de la température. On cesse alors de chauffer extérieurement et l'on refroidit, au contraire, de façon que, dans le cours de la réaction, la température ne s'élève pas au-dessus de 120° centigrades. Lorsque le thermomètre commence à s'abaisser, on chauffe de nouveau, au bain-marie, et l'on maintient pendant 1 heure ou 2 à la température de l'eau bouillante. Le produit offre à ce moment une consistance sirupeuse et une couleur brune avec léger reflet métallique.

Pour dédoubler le produit de condensation, il suffit de le chauffer avec un acide étendu; on peut, à cet effet, opérer de deux manières :

a) On introduit le contenu de la marmite dans 100 litres d'eau chauffée à 50° environ et contenant 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Il se produit une mixture trouble, colorée en orangé foncé, d'où il se sépare, au bout de peu de temps, tandis que la liqueur s'échauffe d'elle-même, en un précipité cristallin. On étend maintenant de 500 litres d'eau et l'on neutralise avec précaution avec la soude caustique, jusqu'à ce qu'on perçoive nettement l'odeur de la diméthylaniline; la diméthylamidobenzophénone formée se sépare. On la recueille sur filtre et on la purifie en la redissolvant dans l'acide chlorhydrique, déplaçant par un alcali, lavant et séchant.

Les liqueurs mères contiennent, à côté de la diméthylaniline, l'aniline régénérée. On sépare ces deux alcaloïdes par des méthodes appropriées.

On peut aussi alcaliniser le produit de la réaction et chasser la diméthylaniline par un courant de vapeur d'eau; on trouve dans l'alambic le produit de condensation, à l'état de base, sous forme de grains solides. On sépare le liquide mère alcalin qui peut être éliminé et l'on dédouble maintenant le produit en aniline et diméthylamidobenzophénone par le traitement à l'acide étendu.

A cet effet, on dissout le produit solide dans 100 litres d'eau à 60°-70° centigrades et 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On obtient d'abord une dissolution jaune orangé intense qui, bientôt, se décolore en se troublant; la diméthylamidobenzophénone se dépose en partie à l'état cristallin. En neutralisant avec précaution, on arrive à la déplacer entièrement, tandis que l'aniline demeure en solution.

Les autres anilides ou naphtalides dérivées des bases primaires se comportent exactement de la même manière; tous fournissent avec la diméthylaniline un produit de condensation qui se dédouble au contact des acides étendus et fournit la diméthylamidobenzophénone dont le point de fusion est situé à 91°.

La diméthylamidobenzophénone est une base faible qui se dissout bien dans la benzine et l'alcool, d'où elle recristallise très facilement. En la soumettant à l'action des réducteurs, on la transforme en un composé cristallisant de l'alcool en aiguilles blanches qui fondent à 69-70° et qui représentent probablement le diméthylamidobenzhydrol. Celui-ci se condense avec les amines tertiaires pour engendrer des leucobases de matières colorantes vertes; avec la diméthylaniline, par exemple, on obtient la leucobase du vert malachite. On voit que l'on peut, par ce procédé, arriver à constituer des molécules colorantes de ce type en beaucoup plus grand nombre qu'en partant de l'essence d'amandes amères.

La diméthylamidobenzophénone, chauffée avec de l'acide sulfurique fumant, se transforme en un acide sulfonique qui fond à 275-276°. Traitée par l'acide nitrosulfurique, elle fournit deux dérivés nitrés; l'un fond à 133-134°, l'autre à 173°.

TOUJOURS M. CHEVREUL OU SON ENTRÉE DANS SA 102e ANNÉE!

Le 31 août 1887, M. Chevreul est entré résolument dans sa 102e année. Ni les tremblements de terre, ni la mobilisation, ni le Manifeste n'ont refroidi son courage, et c'est d'un pied léger qu'il veut arriver à la 103e, pour recommencer ensuite de plus belle. C'est notre désir et celui de tous les amis des sciences.

A propos de cette nouvelle célébration, M. de Quatrefages a présenté le volume qu'on préparait, et qui donne la liste de tous les mémoires, notes et notices publiés par M. Chevreul depuis l'année 1806 jusqu'à l'année 1886, et qui ont été recueillis par M. Godefroy Malloizet, sous-bibliothécaire au Muséum d'histoire naturelle.

Un superbe portrait gravé par Champollion, d'après une photographie de Nadar, accompagne ce volume.

Deux cent trente-cinq pages ont été nécessaires pour inscrire le titre seulement de chaque publication faite par lui, et soixante-quatre pages sont consacrées à la bibliographie du centenaire, c'est-à-dire à la liste des journaux qui ont fait des récits ou publié des articles à propos des fêtes données. Plusieurs discours et adresses envoyés ont été reproduits, et parmi eux les Adresses de l'Université catholique de Louvain, de l'Académie royale des sciences de Prusse, de l'Académie des sciences de Munich, de la Société royale des sciences de Gœttingue, de l'Association américaine pour l'avancement des sciences.

Nous publions plus bas l'adresse très remarquable de l'Académie des sciences de Prusse; ce sera notre manière de fêter l'entrée dans sa 102e année de l'illustre vieillard.

Ce volume ne se vend pas; il est distribué gratuitement aux souscripteurs de la médaille frappée en l'honneur de M. Chevreul, ainsi qu'une brochure donnant les noms de tous les souscripteurs, au nombre de 991. Une héliogravure, représentant la belle médaille exécutée par M. O. Rotyr, accompagne cette liste.

Ajoutons que cette publication, ainsi que la souscription pour la médaille, sont dues à l'initiative de M. Charles Brongniart, qui a été nommé, quoique le plus jeune, président du comité organisateur. Le succès qu'il a obtenu lui fait le plus grand honneur.

M. Charles Brongniart, qui est le neveu de feu M. Dumas, voulant nous remercier (la jeunesse est toujours reconnaissante) de la belle édition que nous avions faite de la biographie de son oncle par M. Hofmann, nous a donné, en plus, un exemplaire sur papier de Hollande de l'édition Chevreul dont nous venons de parler. Trente exemplaires seulement ont été tirés sur ce papier.

Dr Q.

Adresse de l'Académie royale des Sciences de Prusse.

Traduite par M. St. Legis, agrégé de l'Université.

A M. Michel-Eugène CHEVREUL

Membre de l'Institut de France, Membre de l'Académie royale des Sciences de Prusse.

Monsieur et très honoré Collègue,

Si le centième anniversaire de naissance est déjà en lui-même une fête extraordinaire dont la célébration n'est permise qu'à quelques mortels élus, la célébration du centième anniversaire de la naissance d'un homme qui a exercé une influence puissante sur le

développement de la science, qui a accompli de grandes choses au service de l'humanité, est compté parmi les événements que l'histoire enregistre dans ses livres.

C'est dans ces conditions que vous célébrez aujourd'hui, très honoré Monsieur, le centenaire de votre naissance. Rien d'étonnant à ce qu'il soit fêté solennellement, et avec joie, bien au delà du cercle de vos parents et de vos amis, par la totalité de vos confrères, par les hommes de la science, dans tous les pays, par tout le monde civilisé.

Parmi les nombreuses corporations qui s'approchent de vous avec des souhaits de prospérité, pour vous saluer à la limite de votre premier siècle, l'Académie royale des Sciences de Prusse ne doit pas rester en arrière, elle qui depuis cinquante-deux ans est fière de vous compter parmi ses membres.

Aujourd'hui, l'Académie jette un regard reconnaissant sur votre activité initiatrice et s'arrête préalablement à cette partie du travail de votre vie, dont ont profité les sciences chimiques et notamment la chimie organique.

Maîtres des riches acquisitions que le travail assidu de deux générations de savants a accumulées pendant un demi-siècle, confus par la multiplicité et éblouis par la splendeur de vos découvertes, nous ne nous reportons que difficilement à cette époque, où, précurseur isolé, sans autres alliés que votre courage et vos connaissances, cherchant et trouvant le chemin, vous avez pénétré dans le domaine incommensurable encore entièrement inconnu de la chimie organique. De la légion des corps organiques dont nous sommes les maîtres aujourd'hui, un petit nombre seulement était connu, et, dans ce petit nombre, bien peu avaient été étudiés avec soin, on avait à peine le pressentiment de la formation et des décompositions de ces corps ; seule la méthode de la détermination quantitative de leurs éléments, l'analyse élémentaire, avait déjà été le sujet de travaux fondamentaux de Gay-Lussac et de Thénard, qui, comme vous le reconnaissiez avec gratitude, n'ont pas peu contribué à vous aplanir la voie. Votre premier soin fut consacré au perfectionnement ultérieur de l'analyse élémentaire. C'est avec cet auxiliaire puissant, encore développé par vous-même, que vous avez commencé vos recherches éternellement mémorables sur les corps gras d'origine animale, dont vous avez déposé les résultats au fur et à mesure que le travail progressait, dans une série de brillantes dissertations, pour plus tard, dix ans après, les réunir en une œuvre monumentale : *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*.

C'est avec un vif intérêt qu'encore aujourd'hui nous lisons ce livre classique, incertains si nous devons plutôt admirer la persévérance qui, pendant de longues années, établit les uns après les autres cette série infinie de faits, ou la sagacité qui, groupant sous un point de vue commun la somme de faits positifs, sut en former un tout scientifique. Pour la première fois, un rayon de lumière vint éclairer les ténèbres qui enveloppaient encore les corps gras et leur réaction fondamentale, la saponification. Les rapports mutuels de corps gras d'origines diverses étaient encore totalement inconnus. La découverte de la glycérine que Scheele avait isolée des corps gras un quart de siècle avant que vous n'ayez commencé vos recherches, quoique faisant époque, était restée, chose assez singulière, sans influence sur les opinions des chimistes, quant à la saponification ; l'observation bien plus ancienne de Geoffroy, faite depuis le milieu du siècle dernier, cette observation si importante, que la substance grasse isolée d'un savon au moyen des acides possède des propriétés toutes autres que le corps gras qui a produit le savon, était tombée dans un oubli complet. Tout le monde considérait les savons simplement comme des combinaisons des corps gras avec les alcalis. Le voile ne fut soulevé que par vos travaux. Vos recherches montrèrent que les corps gras sont essentiellement des mélanges de deux combinaisons chimiques qui, dans la saponification, se subdivisent par l'addition des éléments de l'eau en glycérine et en acides gras. Des noms comme stéarine et acide stéarique, oléine et acide oléique, qui aujourd'hui ont depuis longtemps droit de cité dans la langue scientifique et industrielle, retentirent pour la première fois aux oreilles des chimistes. La constitution des corps gras, la nature intime de la saponification, la composition des savons, se trouvèrent soudain clairement exposées à leurs yeux. C'est avec étonnement que nous trouvons tous ces

résultats de vos recherches, la quintessence de notre savoir actuel dans ce domaine, condensés sur une seule page de votre œuvre.

La génération actuelle des chimistes, qui s'est assimilé depuis longtemps les vérités reconnues par vous, peut à peine se faire une idée de l'impression que ces découvertes produisirent dans l'esprit de vos contemporains d'alors, quand tout à coup devint intelligible la quantité d'observations variées et souvent, en apparence, contradictoires entre elles, que l'expérience de longues années avait accumulées sur les corps gras et sur les savons.

Il est dans la nature des grandes découvertes d'attirer toujours après elles une suite d'autres découvertes, et c'est à la lumière que vous avez répandue sur le champ de vos propres travaux que s'est enflammé le flambeau qui, dans un domaine voisin, devait éclairer la voie à d'autres savants. Les recherches initiatrices de Dumas et de Boullay sur les éthers composés, la dissertation classique de Berthelot sur la nature de la glycérine, la brillante découverte du glycol dont Wurtz a gratifié la science, tous ces travaux, quoique chacun doive en reconnaître le caractère autonome et particulier, n'en apparaissent pas moins comme autant de fruits de l'arbre que vous avez planté. Et l'on n'attribuera pas au hasard ce fait que ç'a été précisément le sol de la France qui a mûri ces fruits magnifiques. Les savants français n'avaient-ils pas sous leurs yeux, et plus rapproché que pour ceux d'autres nations, votre grand exemple; et les impressions puissantes qu'ils trouvaient dans leurs relations personnelles avec vous ne pouvaient rester sans influence sur le choix du domaine de leurs travaux et sur la direction des voies qu'ils suivirent pour l'exploiter. Mais l'influence de vos recherches s'est fait valoir dans une bien plus grande mesure et loin au delà des frontières de la France. La méthode inaugurée par vous, qui consiste à découvrir la nature des corps organiques en les exposant à l'action de puissants agents chimiques, a rapidement acquis droit de cité partout où l'étude de la chimie organique est en faveur. Dans notre patrie surtout, l'emploi heureux de cette méthode, qui nous apparaît d'une manière évidente dans les grandes recherches de Liebig et de Woehler, a fait faire à la science des progrès d'où commence une ère nouvelle.

D'un autre côté, vos travaux ont encore donné un grand exemple. Jamais l'activité, consacrée dans le silence et la retraite à l'observation de la nature, n'a célébré de triomphe plus éclatant sur la scène bruyante de la vie. Jamais on n'a rendu de témoignage plus convaincant à cette vérité : que la culture désintéressée de la science mûrit tôt ou tard une moisson de reconnaissance qui, en accordant satisfaction aux besoins matériels, vient à profit à toute l'humanité.

Certes, vous cheminiez sur les sommets lumineux de la recherche scientifique, lorsque, exclusivement au service de la vérité, vous poursuiviez votre but; mais le domaine dont nous vous devons la conquête n'est, d'un autre côté, éloigné que d'un pas du chemin battu de la vie journalière, et il eût été bizarre que l'industrie ne se fût pas aussitôt efforcée d'appliquer les résultats de vos études aux exigences de la pratique. En effet, peu de temps après, nous constatons les efforts puissants d'une industrie nouvelle qui, fondée sur vos observations, devait bientôt se développer loin au delà de votre attente la plus téméraire et ne cesser de grandir. L'industrie des bougies stéariques, que nous vous verrons désormais faire progresser en commun avec votre ami Gay-Lussac, ouvre une ère nouvelle dans l'histoire de l'éclairage. Dans la génération actuelle, il n'y a que les plus anciens qui se rappellent encore la chandelle de suif, molle et coulante, de couleur désagréable, répandant une odeur nauséabonde, nécessitant des soins constants pendant qu'elle brûlait et ne donnant qu'une flamme sombre et fuligineuse. Tout à coup, la chandelle de suif fut remplacée par la bougie stéarique d'une blancheur éclatante, inodore, dure et sonore, se consumant sans le moindre secours et avec une flamme claire. Ce sont vos mains qui avaient ouvert au monde reconnaissant une source de lumière en rien inférieure à celle des bougies de cire, capable de lutter avec la lumière du gaz, dont l'usage était déjà largement répandu, et qui ne semble pas menacée par l'éclairage de l'avenir, par la lumière électrique.

Certes, très honoré Monsieur, quand aujourd'hui vous passez en revue les nombreux travaux de votre vie, votre regard doit s'arrêter de préférence à ces succès incomparables; mais, dans votre esprit, s'élève en même temps le souvenir de recherches variées qui ont sollicité tout autant votre intérêt.

Vous songez aux relations étroites de ces études avec l'industrie des tissus et de la teinture, relations qui vous ont mis de bonne heure à la tête d'un établissement consacré à la partie la plus intéressante de l'art industriel. La perfection que la technique des tapisseries de haute lisse a atteinte, surtout au point de vue de la répartition des couleurs, grâce à vos travaux des Gobelins, est universellement reconnue, mais la somme d'expériences scientifiques sur les couleurs et sur la teinture, que vous avez eu occasion de recueillir dans cette manufacture, est tout aussi universellement connue. Personne ne saurait nier l'influence que l'action réciproque, exercée par la science et l'industrie l'une sur l'autre, a eue sur la formation des conditions de l'existence dans notre siècle. Personne ne méconnaîtra non plus que cette alliance étroite de deux manifestations de l'esprit humain, en apparence si opposées l'une à l'autre, n'ait été fortifiée et resserrée grâce à la part importante que vous avez prise dans la technologie des corps gras, n'ait été scellée à nouveau, grâce à votre activité féconde dans le domaine de l'industrie textile.

Très honoré Monsieur, notre Académie a profondément ressenti le besoin, à l'occasion de ce jour solennel, de jeter un regard sur la carrière que vous avez si glorieusement parcourue, mais elle n'a pu le fixer que sur quelques points particulièrement lumineux et sans pouvoir s'y arrêter. Celui qui voudrait se faire une image entière de votre vie féconde devrait poursuivre le cours entier des flots de votre activité créatrice, répandant leur onde rafraîchissante et fécondante sur toutes les parties de la chimie et des sciences voisines; il lui faudrait suivre les innombrables recherches de détail dans lesquelles vous avez déterminé la nature de divers minéraux, de beaucoup de sels, ainsi que la composition de nombreuses matières organiques; il lui faudrait pénétrer dans vos travaux de chimie physiologique, grâce auxquels notre connaissance des sécrétions les plus importantes de l'organisme animal a fait des progrès aussi durables; vous poursuivre dans votre labeur consacré aux questions les plus variées de l'hygiène publique; vous accompagner dans vos excursions dans le domaine séparant la chimie de la physique, et qui nous font comprendre les lois des contrastes des couleurs et nous enseignent la détermination systématique, ainsi que la dénomination des couleurs; il lui faudrait étudier vos leçons sur les fondements chimiques de la teinture; il lui faudrait se reporter à l'époque où les brouillards d'idées délirantes et fantasques, soulevés par la mode, menaçaient d'envelopper les esprits, et qui furent dissipés dès que, le livre de l'histoire en main, vous avez fait reconnaître à vos contemporains, dans le miroir du passé, les errements du présent. S'étant fait ainsi une image des vastes travaux de votre vie, il inscrirait votre nom à une place remarquable dans la liste de ces grands hommes qui ont porté la gloire scientifique de la France jusqu'aux bornes les plus reculées de la terre.

Puisse, et c'est là, très honoré Monsieur, le souhait dans lequel l'Académie résume les compliments qu'elle vous adresse aujourd'hui, puisse la vigueur vitale merveilleuse, qui, pendant un siècle, vous a permis d'accomplir de si grands faits, vous être conservée intacte encore longtemps au delà du seuil de votre deuxième siècle.

Berlin, le 30 août 1886.

L'Académie royale des Sciences de Prusse,

E. CURTIUS. E. du BOIS REYMOND.
Th. MOMMSEN. A. AUWERS.

INAUGURATION DE LA STATUE DE NICOLAS LEBLANC
A PARIS, LE 28 JUIN 1887.

Discours de M. Eug. PELIGOT, Membre de l'Académie des sciences.

Messieurs,

Un comité se constituait, il y a quelques années, avec la mission d'élever un monument à la mémoire d'un célèbre inventeur, Nicolas Leblanc. Sa statue en bronze, dernière œuvre de Hiolle, que la mort vient d'enlever à l'estime et à l'affection de tous les artistes, est érigée dans la cour d'honneur du Conservatoire des Arts et Métiers ; elle porte sur son piédestal l'inscription suivante :

NICOLAS LEBLANC

NÉ EN 1742. — MORT EN 1806

Extrait la soude du sel marin en 1790

SOUSCRIPTION INTERNATIONALE 1886

Au nom de ce Comité, j'ai l'honneur d'offrir ce monument à M. le ministre du commerce et de l'industrie et de le remercier, en même temps, de la place qu'il lui a assignée dans notre musée de la science et des arts industriels.

Un concours heureux de circonstances permettait d'ériger, il y a quelques mois, dans la même localité, la statue de Denis Papin. Celle-ci est due au ciseau de M. Aimé Millet. Cet éminent sculpteur avait mis la maquette de son œuvre, dont le bronze existe à Blois, à la disposition de la Chambre syndicale des mécaniciens, chaudronniers et fondeurs. Grâce à l'initiative de cette association, la statue de Denis Papin fait pendant à la statue que nous inaugurons aujourd'hui.

Ainsi se trouvent personnifiés les deux plus grands faits industriels de notre époque, la machine à vapeur et l'industrie chimique. Denis Papin, le précurseur de Watt, est le représentant le plus autorisé de la mécanique ; Nicolas Leblanc est le fondateur de l'industrie chimique. Les professeurs du Conservatoire sont fiers de l'hommage rendu à ces deux branches des connaissances humaines, la mécanique et la chimie, qui sont ici l'objet principal de leurs études et de leur enseignement.

Une autre considération justifie la place attribuée à chacun d'eux ; l'un et l'autre ont depuis longtemps leur nom inscrit dans le martyrologe des inventeurs malheureux.

La vie et les travaux de Nicolas Leblanc ont été retracés avec une éloquente émotion par son petit-fils, M. Anastasi. Malgré la cécité qui l'a frappé au milieu de la carrière d'artiste qu'il parcourait avec une grande distinction, M. Anastasi a recueilli et mis en lumière tous les documents qui intéressent la mémoire de son aïeul. C'est à son active propagande, nous devons le proclamer bien haut, qu'appartient la plus grande part du succès de notre entreprise.

Une autre notice, ayant pour titre : *Nicolas Leblanc et la soude artificielle*, a été publiée avec une compétence indiscutable par M. le sénateur Scheurer-Kestner ; son auteur est à la fois un grand industriel et un chimiste éminent. Membre actif et vice-président de notre comité de patronage, M. Scheurer-Kestner s'était chargé de reproduire dans cette séance les titres de Nicolas Leblanc à la reconnaissance publique. Une absence momentanée l'oblige à décliner cette tâche et c'est à votre grand regret, assurément, que je suis contraint de le remplacer.

Les circonstances dans lesquelles est née la soude tirée du sel marin se rattachent

aux premières années de notre première Révolution. La France, attaquée de toutes parts et mise au ban des nations, est privée des matières nécessaires à sa défense et à son industrie; parmi elles se trouve la soude naturelle qui nous venait d'Espagne, pour une somme d'environ trente millions.

Les sels de soude sont la base de la fabrication des savons, des glaces, du verre à vitres, etc. La ruine de plusieurs de nos grandes industries est imminente. Mais le patriotisme de nos pères et le génie d'invention propre à notre race écartent cette crise redoutable. Notre sol fournit bientôt les produits dont le blocus prive nos manufactures; le soufre de Sicile est remplacé par le soufre fourni par la distillation de nos pyrites; la production du salpêtre extrait des vieux plâtras est améliorée; la poudre à canon est fabriquée par un procédé rapide, dit révolutionnaire; le métal des cloches est affiné; l'alun, qui nous venait de Rome, est remplacé par l'alun provenant de nos schistes bitumineux. Enfin la soude est extraite des eaux de la mer. Quinze ans plus tard, un autre blocus donnait naissance à l'industrie du sucre de betteraves, cette grande conquête de l'agriculture moderne, et, en même temps, cette puissante mamelle de l'impôt.

De ces créations, la plus importante, la plus vivace est, sans nul doute, la fabrication de la soude artificielle. Dans un rapport mémorable fait en 1883 à l'Académie des sciences dans le but d'ouvrir la souscription pour la statue de Nicolas Leblanc, notre illustre secrétaire perpétuel, M. J.-B. Dumas, s'exprime ainsi :

« Les deux grandes nouveautés économiques du siècle sont la machine à vapeur et la « soude artificielle. Les deux inventeurs les plus féconds, James Watt et Nicolas « Leblanc... S'il s'agissait d'ouvrir un concours et de reconnaître quel est celui des « deux inventeurs dont l'influence a été la plus considérable dans l'accroissement du « bien-être de l'espèce humaine, on pourrait hésiter : toutes les améliorations touchant « aux arts mécaniques dérivent, il est vrai, de la machine à vapeur; mais tous les bien- « faits se rattachant aux industries chimiques ont trouvé leur point de départ dans la « fabrication de la soude extraite du sel marin (1). »

La production de la soude par le procédé Leblanc était en 1882 de 545,550 tonnes, auxquelles il faut ajouter 163,255 tonnes fournies par le procédé *dit à l'ammoniaque*; ces quantités ont notablement augmenté depuis cette époque, surtout pour ce dernier procédé qui, lui-même, doit son existence à la découverte de Leblanc.

En dehors de cette immense production, qui représente annuellement 700 à 800 millions de kilogrammes de soude, on doit à cette même découverte la fabrication si considérable de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de chaux. On peut dire que toutes les industries modernes sont tributaires de la soude et des produits accessoires qui dérivent de sa fabrication. Le grand parti que l'agriculture tire de l'emploi des superphosphates n'a sa raison d'être que dans l'abondance et le bon marché de l'acide sulfurique. Un inventeur des plus autorisés, M. Michel Perret, auquel on doit l'emploi des pyrites pour la fabrication de cet acide, estime que sa consommation pour le traitement des phosphates calcaires dépassera bientôt celle des autres produits chimiques, c'est une véritable révolution agricole qu'il faut encore rattacher à la découverte de Nicolas Leblanc.

L'idée d'extraire la soude de l'eau de mer remonte, d'ailleurs, à une époque déjà bien éloignée de nous. Un prix extraordinaire, dit de l'*alcali*, fondé par le roi Louis XVI, devait être proclamé à la Saint-Martin de l'année 1783. Le programme de ce prix, assez peu connu, était formulé dans les termes suivants :

« Le roi, désirant augmenter dans son royaume la fabrication des sels alcalins et procurer à ses sujets de nouvelles lumières sur une opération si importante pour le commerce, a jugé utile, par une lettre au ministre des finances, de charger l'Académie des sciences de proposer ce prix et de le juger. »

« La question posée est la suivante : Trouver le procédé le plus simple et le plus éco-

(1) *Rôle historique de la découverte de la soude artificielle extraite du sel marin*, par M. Dumas. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XCVII, page 209.

« nomique pour décomposer en grand les sels de mer, en extraire l'alcali qui lui sert « de base, dans son état de pureté, dégagé de toute combinaison acide ou neutre, sans « que la valeur de cet alcali minéral excède le prix de celui qu'on tire des meilleures « soudes étrangères (1). »

Ce prix était de 2,400 livres. Il n'a point été décerné, bien qu'il ait été successivement remis en 1785 et en 1788 ; l'Académie des sciences était d'ailleurs supprimée en 1793 ; mais ce programme de prix a donné lieu à de nombreuses et persévérantes recherches, au nombre desquelles étaient très probablement celles qui ont été entreprises par Nicolas Leblanc.

Ces recherches étaient conservées secrètes par leurs auteurs; mais en l'an deuxième de la République, à la suite d'un mémoire présenté par Carny, le Comité de Salut public prenait l'arrêté suivant :

« Considérant que la République doit porter l'énergie de la liberté sur tous les objets « qui sont utiles aux arts de première nécessité, s'affranchir de toute dépendance com- « merciale et tirer de son sein tous les objets que la nature y dépose, comme pour « rendre vains les efforts et la haine des despotes, et mettre également en réquisition, « pour l'utilité générale, les inventions de l'industrie et les productions du sol ;

« Il arrête, entre autres, que tous les citoyens qui ont commencé des établissements « ou qui ont obtenu des brevets d'invention pour retirer la soude du sel marin sont « tenus, même dans le cas où ils se proposeraient de donner à ces établissements toute « l'extension dont ils sont susceptibles, de faire connaître à la commission, dans deux « décades, la situation de ces établissements, la quantité de soude qu'ils mettent dans « le commerce, celle qu'ils pourront fournir et l'époque à laquelle ils pourront com- « mencer leurs fournitures. »

De nombreux inventeurs répondirent à cette invitation. L'examen des douze procédés qu'ils présentèrent fut fait par une commission composée de Lelièvre, Pelletier, Darcet et Alexandre Giroud. Dans un remarquable rapport publié en l'an III, par ordre du Comité, les commissaires décrivent avec détail les divers travaux qui leur avaient été soumis. Ils n'hésitent pas à considérer le procédé Leblanc comme étant celui qui peut être généralement adopté; voici la description qu'ils en donnent :

« Ce procédé, dont le citoyen Leblanc est l'auteur, consiste à décomposer le sel « marin ou muriate de soude par l'intermède de l'acide sulfurique. Cette première « opération donne du sulfate de soude ou sel de Glauber ; c'est ensuite ce sel de « Glauber qu'il faut décomposer à son tour en chassant l'acide sulfurique, de manière « que la base du sel marin ou la soude demeure libre. C'est à quoi l'on est parvenu par « le moyen de la craie lavée et du charbon. »

Il est établi que la découverte de Leblanc remontait déjà à plusieurs années; en effet, en 1790, Leblanc déposait chez Me Brichard, notaire de Paris, un paquet cacheté contenant la description de son procédé. En 1791, il prenait l'un des premiers brevets d'invention délivrés en vertu d'une loi toute récente. Déjà connu par quelques travaux scientifiques, Leblanc avait eu pour maître Darcet, professeur au Collège de France; il était médecin et maître en chirurgie, et c'est à ce titre qu'il était attaché à la maison du duc d'Orléans.

Pour mettre sa découverte en exploitation, l'inventeur s'adresse à ce prince qui, après avoir pris l'avis de Darcet, met à sa disposition la somme nécessaire pour établir la première manufacture de soude artificielle. Un acte d'association, en date du 27 janvier 1791, est formé entre Leblanc, Dizé et Schée. Ce dernier représente le duc d'Orléans. Cette fabrique est fondée à Franciade (Saint-Denis); elle produit par jour 250 à 300 kilogrammes de soude; ces quantités sont bien minimes quand on les rapproche de celles que produisent aujourd'hui les fabriques de soude les moins importantes; elles

---

(1) *Mémoires secrets pour servir à l'histoire de la République des lettres depuis* 1762, tome XXIII, page 256.

indiquent toutefois que le procédé est en pleine activité et qu'il fournit, dès cette époque, es résultats réguliers.

Mais cette prospérité ne doit pas durer; après la mort du duc d'Orléans, en 1793, l'usine est mise sous séquestre, comme faisant partie des propriétés de ce prince. C'est dans cette même année que le Comité de Salut public engage les citoyens à sacrifier à la patrie en danger les procédés dont ils ont le secret. A cet appel, Shée, l'associé de Leblanc et de Dizé, dans une belle lettre en date du 13 pluviôse an II, s'empresse de renoncer à ses droits sur les produits de l'association. « Je viens de lire dans la feuille intitulée *le Moniteur*, en date d'hier, que tous les républicains, possesseurs de quelques secrets ou procédés pour la fabrication de la soude par la décomposition du sel marin, étaient invités à en faire part au Comité de Salut public, section des armées, parce que la patrie pouvait en retirer des avantages précieux pour ses moyens de défense. J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire et ton patriotisme t'aura suggéré sur-le-champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches.

« Néanmoins, réfléchissant que ta délicatesse pourrait te présenter quelques scrupules dans l'entreprise de la fabrication de la soude, je m'empresse de t'assurer pour ma part que, de tout mon cœur, je consens et même t'invite, s'il en était besoin, à révéler à la nation tout ce que tu sais sur cet important objet. Je suis persuadé que le citoyen Dizé trouvera dans son civisme tous les motifs nécessaires pour approuver cette démarche; au reste, tu es à portée d'en conférer avec lui. Mais quant à ce qui regarde mon intérêt, je m'en rapporte entièrement à tout ce que te dicteront ta prudence et ta probité.

« Je fais des vœux bien sincères pour que ton secret ait la gloire de contribuer d'une manière grande et efficace au salut de la patrie. »

A dater du rapport de la commission nommée par le Comité de Salut public, le procédé Leblanc, rendu public, donne lieu à la création de nombreuses usines; mais son auteur est ruiné; l'usine de Saint-Denis est abandonnée; son matériel et ses produits sont vendus. C'est en vain que la fabrique lui est restituée en 1801 et que quelques secours absolument insuffisants lui sont accordés à diverses époques. Leblanc est aux prises avec la misère; découragé et impuissant à arracher sa famille à la détresse qui l'accable, il se suicide au commencement de l'année 1806.

Bien que nous n'ayons à parler ici que de la découverte du procédé de fabrication de la soude extraite du sel marin, nous ne devons pas oublier les autres titres de Leblanc à la reconnaissance publique. On lui doit d'intéressantes études sur le nickel, sur les matières fertilisantes et l'utilisation des eaux vannes comme engrais, sur l'industrie de la soude et la purification de son carbonate, sur la *cristallotechnie :* tous les chimistes connaissent les cristaux *nourris* par le procédé Leblanc. Administrateur habile, Leblanc a rempli avec succès diverses missions qui lui ont été confiées. En 1792, il était administrateur du département de la Seine et commissaire pour l'amélioration de l'arsenal. En 1794, il devint régisseur des poudres et salpêtres. Ce sont les seules fonctions rétribuées qu'il ait remplies.

Dans les actes notariés concernant la mise en pratique du procédé de fabrication de la soude factice, le nom de Dizé est associé à celui de Leblanc. A diverses reprises, des revendications ont été faites en faveur de Dizé, ancien pharmacien des hôpitaux. En 1856, à la suite de nouvelles réclamations faites simultanément par les enfants de Leblanc et par les héritiers de Dizé, un rapport, demandé par le gouvernement, a été fait à l'Académie des sciences par sa section de chimie (1). Dans ce document officiel, le rapporteur, M. Dumas, à la suite d'une enquête minutieuse, met en évidence les droits de Leblanc à la découverte du procédé industriel de la fabrication de la soude artificielle, sans méconnaître, toutefois, ceux de Dizé en ce qui concerne les indemnités pécuniaires auxquelles l'asso-

---

(1) Rapport relatif à la découverte de la soude artificielle. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XLII, page 553.

La section de chimie était alors composée de Thénard, Chevreul, Dumas, Pelouze, Regnault et Balard.

ciation pourrait prétendre. Il paraît établi que Dizé apportait à celle-ci un procédé de préparation du blanc de plomb qui consistait à décomposer par l'acide sulfurique l'azotate de ce métal.

Il me reste à faire connaître les conditions dans lesquelles s'est accomplie l'œuvre de réparation à laquelle le comité de patronage s'est associé. Il y a plus de trente ans, Thénard proposait d'élever par souscription un monument en l'honneur de Nicolas Leblanc. Ce projet était repris, en 1883, par M. J.-B. Dumas, sous les auspices de l'Académie des sciences. M. Dumas informait cette Académie qu'un comité venait de se former dans le but d'élever à Issoudun une statue à l'inventeur de la soude artificielle. La chambre consultative des arts et manufactures et le conseil municipal de cette ville sollicitaient le concours des industriels et des savants de tous les pays pour honorer, par ce suprême hommage, l'un des plus utiles enfants du Berry. La souscription était sous le patronage d'un comité que présidait M. Dumas, et qui comptait dans son sein un grand nombre de membres de l'Académie des sciences (1).

Mais la fatalité, qui avait accablé Nicolas Leblanc pendant sa vie, devait aussi poursuivre sa mémoire. Le comité perdait son illustre président, M. Dumas; d'autre part, contrairement au dire de tous les biographes, Nicolas Leblanc n'est pas né à Issoudun. Les patientes recherches de M. Anastasi ont permis de retrouver son acte de naissance, qui n'est autre qu'un acte de baptême, attendu qu'à l'époque à laquelle il remonte, les actes de l'état civil n'existaient que dans les paroisses.

Nicolas Leblanc est né le 6 décembre 1742 à Yvoy-le-Pré, arrondissement de Sancerre, dans la partie du Berry qui appartient au département du Cher. On lui avait attribué, par erreur, un acte de 1753 d'un nommé Jacques-Nicolas Blanc, né à Issoudun, dans le département de l'Indre. Ces deux localités, qui font partie de l'ancienne province du Berry, sont d'ailleurs proches l'une de l'autre.

Dans ces nouvelles conditions, la tâche du comité de patronage se trouvait modifiée; mais ses membres ont considéré comme un devoir de continuer l'œuvre entreprise par M. Dumas; des savants illustres et de grands industriels anglais, allemands et belges ont bien voulu s'adjoindre au comité français. Celui-ci m'a honoré des fonctions de président, en souvenir sans doute de mon affection pour mon vénéré maître M. Dumas; il nommait, en même temps, comme vice-présidents, MM. Scheurer-Kestner et Michel Perret, et comme secrétaire M. Arthur Petit, ancien secrétaire du comité d'Issoudun, sa ville natale. Une commission administrative, composée de MM. Anastasi, Armengaud et Petit, s'occupait avec autant de zèle que de succès de tous les détails concernant la souscription et l'exécution du monument.

Le comité de patronage avait à déterminer la localité dans laquelle devait être érigée la statue du célèbre inventeur. Il a hésité entre la ville de Bourges, Nicolas Leblanc étant un enfant du Berry; la ville de Saint-Denis dans laquelle avait été établie la première fabrique de soude, et le Conservatoire des Arts-et-Métiers. Sur ma proposition, il a choisi cet établissement. Il lui a semblé qu'à côté des nombreux spécimens d'invention accumulés dans les galeries du Conservatoire, l'image des hommes utiles ou illustres avait une place tout indiquée. De plus, en 1802, Nicolas Leblanc, dans sa détresse, recevait de Molard, directeur du Conservatoire, un accueil qui lui permettait de continuer les recherches scientifiques qu'il avait entreprises. De plus encore, son fils, artiste distingué, a créé au Conservatoire l'enseignement du dessin industriel dont il a été le plus habile promoteur.

Grâce au concours des uns et des autres, la souscription a reçu un accueil qui a bientôt permis au comité de patronage d'accomplir l'œuvre qu'il avait entreprise. Le comité a le devoir de remercier tous les souscripteurs, au nombre d'environ cent soixante, en son nom et au nom de M. Anastasi, que l'état de sa santé empêche

(1) MM. Becquerel, Berthelot, Boussingault, Cahours, Chatin, Daubrée, Debraye, Faye, de Freycinet, Frémy, Friedel, Hervé-Mangon, Jamin, baron Larrey, de Lesseps, Levasseur, Frédéric Passy, Pasteur, Peligot, Rolland, Schlœsing, baron P. Thénard, Wurtz, faisaient partie de ce comité.

d'assister à cette cérémonie; il est particulièrement reconnaissant envers M. Molz, le fondeur de la statue, pour les soins qu'il a apportés à la reproduction en bronze de l'œuvre remarquable de son ami Hiolle. Il remercie également M. le colonel Laussedat, notre directeur; M. l'ingénieur Masson, M. l'architecte Ancelet, qui ont prêté leur plus actif concours à l'installation du monument.

Tout en prenant part à notre souscription, plusieurs savants et grands industriels étrangers ont bien voulu faire dans leur pays une active propagande en faveur de notre œuvre. En Angleterre, nous avons eu le concours de sir Roscoe et de M. Walter Weldon, de la Société Royale de Londres. M. Weldon, que la mort vient d'enlever à la science et à la grande industrie chimique, est l'auteur d'un procédé de régénération du manganèse qui abaisse d'une manière sensible le prix de revient des produits dérivés du procédé de Leblanc; nous avons eu également l'initiative empressée de M. le colonel Gamble, qui dirige à Sainte-Hélène, dans le Lancashire, une grande fabrique de produits chimiques. M. le colonel Gamble a réuni en Angleterre quarante-deux souscriptions, et nous a envoyé une somme d'environ douze mille francs. On sait qu'avec le sel marin exempt de droits et la houille à bon marché, l'Angleterre est le pays qui a le plus profité du procédé Leblanc.

En Belgique, nous avons à signaler la part prise par M. Solvay, qui exploite avec grand succès le procédé dit *de la soude à l'ammoniaque*. La découverte de ce procédé appartient à MM. Schlœsing et Rolland; mais les améliorations dues à M. Solvay ont rendu ce procédé tellement pratique que le prix des sels de soude a considérablement baissé en même temps que leur qualité s'améliorait. Néanmoins, les deux méthodes rivales peuvent, quant à présent, vivre en bonne intelligence; le vieux procédé Leblanc fournit à meilleur compte la soude caustique, l'acide chlorhydrique, le chlore, le chlorure de chaux, et l'emploi de ces matières premières devient chaque jour plus étendu. Inspiré par un sentiment de reconnaissance de bon goût, M. Solvay occupe la première place parmi nos adhérents les plus généreux.

En Allemagne, nous pouvions compter sur le concours sympathique du célèbre professeur Hoffmann, qui, en maintes occasions, avait rendu justice à la découverte de Nicolas Leblanc. Ce concours ne nous a pas fait défaut. Au nombre des dix souscripteurs allemands, nous avons à citer M. Hassenclever, l'éminent directeur de la grande fabrique de produits chimiques la Rhenania.

Plus de la moitié des sommes reçues viennent de l'étranger; elles impriment à notre œuvre un caractère essentiellement international.

En ce qui concerne la souscription française, nous ne pouvons citer que quelques noms.

Nous avons reçu l'offrande de nos principales fabriques de soude: la Société de Saint-Gobain; les établissements de Maletra, à Rouen; ceux de Salindres; la Société anonyme des salins de l'Est.

Nous devons mentionner la souscription de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. On sait que, pour venir en aide à Nicolas Leblanc, cette Société, fondée en 1801, lui allouait dès l'année suivante, à titre de secours, une somme de deux mille francs, fruit de ses premières économies.

Le Conseil municipal et la Chambre de commerce de Paris, les chambres de commerce de Lille, de Saint-Quentin, de Rouen, de Marseille, la Chambre consultative des Arts et Manufactures d'Issoudun; la Société des Ingénieurs civils; M^me^ et M^lle^ Salomon de Rothschild; MM. Menier frères; M. Michel Perret; M. Pechiney, ont également pris une part importante à la souscription (1).

Le comité de patronage a désormais accompli la mission qn'il s'était donnée: en remettant cette statue au Gouvernement, il acquitte une vieille dette de reconnaissance envers un grand citoyen; il a, de plus, le droit de considérer ce monument comme un hommage rendu à la science et à l'industrie françaises.

(1) Une médaille commémorative, œuvre d'un très habile graveur, M. Dupuis, doit être adressée à chacun des souscripteurs.

DE LA SOLLICITATION EXPÉRIMENTALE DES PHÉNOMÈNES ÉMOTIFS CHEZ LES SUJETS EN ÉTAT D'HYPNOTISME

Communication de M. J. Luys à l'Académie de médecine.

Permettez-moi de solliciter pendant quelques instants votre bienveillante attention, pour vous exposer, aussi brièvement que possible, les résultats des recherches nouvelles que je poursuis depuis quelque temps, sur un ordre de phénomènes jusqu'ici peu connus, qui touchent à la fois au domaine de la psychologie pure ainsi qu'à celui de la physiologie cérébrale proprement dite. — Elles ont pour objet la possibilité de solliciter expérimentalement, chez les sujets en état d'hypnotisme, des émotions variées de joie, de tristesse, de terreur, sans que l'individu endormi en ait la moindre conscience, et sans qu'au réveil il en conserve le souvenir. Et cela, par l'action de certaines substances tenues à distance.

Ce sont les recherches de MM. Burot et Bourru, de Rochefort, que je me propose de confirmer devant vous.

Pour bien limiter mon sujet et me tenir dans le champ d'études que je me suis imposé, permettez-moi d'établir comme prémisses les données suivantes :

Parmi les différentes manifestations de l'activité mentale, il est un groupe tout spécial de phénomènes nerveux qui jouent, à l'état de veille comme à l'état de sommeil, dans nos rêves, un rôle de premier ordre, et qui constituent par cela même un des chapitres les plus nets et les plus intéressants de la vie psychique, je veux parler des phénomènes émotifs dont l'ensemble constitue l'émotivité.

Ces phénomènes sont caractérisés par les réactions fatales et automatiques de notre *sensorium*, en présence d'une impression extérieure qui suscite l'ébranlement de ses réseaux. Et je ne vous apprendrai rien en vous disant que, si ces phénomènes sont, ainsi que l'expérience le prouve, parfaitement isolables, c'est qu'ils trouvent dans la constitution même du substratum organique qui les met en jeu, des territoires spéciaux du cerveau et une véritable localisation corticale nettement définie (1).

Le rôle physiologique de ces régions émotives du cerveau mis tout d'abord en saillie par Guislain dans ses remarquables leçons sur les phrénopathies, a jusqu'à présent, en dehors des médecins aliénistes, sollicité à peine l'attention des psychologistes et des médecins cliniciens. Et cependant, pour peu qu'on y réfléchisse, que de choses inconnues cette étude nouvelle est capable de nous révéler, et combien certains problèmes obscurs encore de notre vie intime se trouvent, grâce à elle, éclairés d'un jour tout nouveau !

A l'état normal, en effet, ce sont ces mêmes régions émotives qui, sous le nom d'exmodioses variées, *motu proprio*, en dehors de notre volonté, entrent en érétisme. Elles s'élèvent, elles s'abaissent dans leurs manifestations, sans aucune participation de notre moi conscient, et elles constituent dans tous les actes de notre vie courante une véritable puissance indisciplinée qui s'ébranle malgré nous, s'exalte soudainement et devient ainsi associée à toutes les phases de la vie que nous traversons.

Nous ne pouvons pas en effet ne pas subir les chocs incessants qui nous impressionnent, et nous sommes soumis, tous tant que nous sommes, plus ou moins suivant notre nature, notre âge, notre puissance sur nous-mêmes, à cette aveugle domination des

(1) J'ai publié en effet, il y a quelques années déjà, dans l'*Encéphale* 1881, sous le nom d'hémiflégies émotives, un certain nombre de cas suivis d'autopsie, dans lesquels je rapportais l'histoire de ces hémiflégiques larmoyants, qui pleurent aussitôt qu'on leur adresse la parole ou qu'on les approche (ce sont constamment des hémiflégiques gauches), ils portent dans le lobe droit du cerveau des lésions exclusives, localisées au niveau des circonvolutions de l'insula et de la première temporale.

régions émotives de notre for intérieur, qui règnent en souveraines et s'imposent, le jour comme la nuit, à tous les moments de notre existence.

Ne savons-nous pas tous que les émotions, malgré nous, éclatent sur notre visage, dans notre attitude, dans nos gestes. Et cette puissance des réactions émotives se révèle encore malgré nous, d'elle-même, dans des conditions toutes spéciales, et en disproportion avec la situation. — C'est ainsi qu'au théâtre, par exemple, alors que nous savons parfaitement que tout ce qui se déroule sous nos yeux n'est que simple fiction, à un moment donné, aux périodes pathétiques, nous sommes entraînés invinciblement à nous émouvoir, et ces mêmes régions émotives de notre être, vivement sollicitées, s'associent aux mouvements du drame et trahissent, tantôt par des larmes discrètes, tantôt par des troubles respiratoires anxieux, les divers états d'ébranlement par lesquels elles passent; — j'aurais bien d'autres exemples à vous citer et que j'ai rapportés ailleurs (1).

Ceci posé, n'est-ce pas un phénomène bien étrange que de voir ces mêmes régions émotives chez des sujets hypnotisés devenir susceptibles d'être isolées, et sollicitées à part, comme dans un autre domaine de la physiologie, on étudie, d'une façon indépendante, les fonctions de la sensibilité dans les nerfs sensitifs, et les fonctions de la motricité dans les nerfs moteurs.

Il devient donc possible, à l'aide des expériences dont je vais vous donner le récit, de développer chez l'individu hypnotisé, sans qu'il s'en doute, les départements divers de son émotivité, de faire vibrer alternativement les notes gaies et les notes tristes de son être, de faire apparaître les émotions de la joie, du plaisir, de la colère, de l'appréhension vague, de la tristesse la plus profonde.— Et toute cette gamme d'expressions mimiques se développe à froid, en silence, finalement, comme un processus réflexe sans la moindre participation du sujet qui, à son réveil, n'en conserve nul souvenir.

Ce sont là, messieurs, des phénomènes très saisissants dont le récit touche à l'invraisemblance, et je vais encore réclamer toute votre bienveillance pour vous exposer brièvement ces expériences nouvelles que j'ai entreprises sur ce domaine spécial de l'hypnotisme, si fécond en surprises.

Les personnes qui suivent avec intérêt les progrès si subits et si imprévus de ces études neurologiques, ne sont pas sans connaître les expériences si curieuses dont MM. les docteurs Bourru et Burot ont entretenu le congrès pour l'avancement des sciences, siégeant à Grenoble (1886), et qui sont relatives à l'action rayonnante qu'exercent à distance certaines substances, chez les sujets hypnotisés. Nos deux éminents confrères, professeurs à l'École de médecine de Rochefort, ont donc constaté le fait inattendu chez les sujets en état d'hypnotisme; il se développe, par le fait de la disjonction des associations nerveuses, un état d'hyperesthésie tel, qu'ils deviennent impressionnables en présence de certaines substances toxiques ou médicamenteuses, tenues à distance, et réagissant d'une façon différente suivant la nature du corps employé (*Monit. scient.*, oct. 1885, p. 1022).

Je n'ai point à exposer devant vous, pour le moment, les détails techniques relatifs à la façon dont les expériences ont été conduites, ni à vous signaler les précautions multiples employées pour déjouer toute tentative de supercherie de la part des sujets mis en expérience. Ces détails seront l'objet d'une communication spéciale. Je me contenterai seulement de vous dire, pour le présent, que j'ai opéré sur des sujets différents, pour vérifier les résultats les uns par les autres, et qu'en présence de substances similaires, j'ai obtenu des résultats sensiblement similaires. — Pour fixer la physionomie des différents phénomènes émotifs dont j'étais l'instigateur, j'ai eu recours à la photographie instantanée qui m'a donné aussi des représentations indiscutables. — Ce sont ces repré-

(1) Mais c'est surtout dans le domaine de la pathologie mentale que cette indépendance et cette prépondérance des régions émotives se manifestent avec une intensité des plus significatives. Qui de vous n'a présents à l'esprit ces cas si caractéristiques de lypérisanie anxieuse, dans lesquels on voit les malheureux patients, arrivant à un état d'hyperexcitabilité extrême, se lamenter sans cesse et exhaler sous mille formes leurs incessantes anxiétés, alors que leur intelligence est demeurée intacte, et qu'ils assistent, désespérés, à cette dislocation de leur être, sans pouvoir rétablir leur équilibre interrompu.

sentations pittoresques que j'ai l'honneur de faire passer sous vos yeux, et qui expriment, avec une fidélité indéniable, les phases émotives par lesquelles passe un sujet hypnotisé, suivant qu'on le met en présence de telle ou telle substance dont il ignore absolument la nature et les effets.

Les réactions produites sur l'organisme hypnotisé par l'action à distance des substances stimulatrices se présentent sous deux modalités bien tranchées, elles sont *silencieuses* ou *loquaces*.

Dans la première série de faits, tous les phénomènes se développent chez le sujet d'une façon calme, comme s'il s'agissait d'un automate dont les ressorts montés le mettent en action ; les yeux sont ouverts et vivants, et, par le regard qui laisse transpercer les émotions intérieures, on reconnaît la graduation des intensités psychiques sous-jacentes. — La morphine, la valériane, la strychnine, la spartéine, produisent des réactions de cette espèce.

Dans la seconde série de faits, soit que la susceptibilité du sujet soit plus exaltée, soit que l'action des substances employées ait un lien d'action différent, le sujet monte à la période de somnambulisme lucide, et alors il entend, il entre en communication orale avec le monde extérieur, et, tout en restant incapable d'enregistrer des impressions durables, il parle, il répond et donne les illusions de la vie réelle et d'un état de conscience nettement accusé. C'est ainsi qu'agissent le hatschich, le café, les spiritueux, certaines substances odorantes, qui portent principalement leur action sur les régions intellectuelles.

I

Dans la première série de faits, les sujets restent ordinairement dans la phase dite de léthargie, dans laquelle on les place; ceci fait, on applique le tube à la région de la nuque en particulier, sans rien dire, et on attend en silence le développement des phénomènes expressifs qui vont se montrer d'une façon plus ou moins rapide.

Ce sont ordinairement les impressions de crainte et d'effroi qui dominent, les émotions gaies sont plus rares. — Chez les sujets dédoublés, elles sont souvent unilatérales, et la même substance qui, du côté droit, détermine un état de souffrance et de malaise, appliquée du côté gauche, va déterminer de la joie et un mouvement général d'expansion. On note simultanément quelques contractions légères dans les muscles de la face, des yeux, des membres ; quelquefois tout un côté du corps est frappé de convulsions toniques, d'autres fois ce sont des phénomènes paralytiques unilatéraux ou même croisés qui se révèlent. Parallèlement à tous ces phénomènes, on voit apparaître un élément nouveau qui entre en scène, c'est la participation effective de l'innervation végétative qui devient partie prenante des processus en évolution, et leur donne ainsi un caractère étrange d'énergie et de véracité.

Ainsi, dans l'action à distance de certaines substances, de l'essence de thym, de la strychnine, de la spartéine, on voit incontinent les régions sous-maxillaires et thyroïdiennes se gonfler, avec turgescence coïncidante de la face et saillie des yeux. Sous l'action de la spartéine, les muscles inspirateurs sont frappés de convulsions, toute la région du cou devient dure et le sujet reste anhélant, les yeux hagards, complètement aphone.

Le chlorhydrate de morphine, à la dose de 1/10 chez un sujet dédoublé, détermine des effets différents, suivant que le tube est placé à gauche ou à droite et suivant qu'on interroge les yeux, les oreilles, les narines. Ainsi, placé à la nuque, du côté gauche, il a sollicité presque immédiatement l'impression d'une très vive terreur, ainsi qu'on peut le voir sur la photographie ci-jointe. En prolongeant l'expérience, ce n'est plus de la stupéfaction terrifiée que le sujet exprime, c'est un véritable mouvement de colère suscité par l'instinct de sa protection. Le bras droit se replie, comme on peut le voir, pour donner un vigoureux coup de poing, et les yeux, tournés vers l'objet menaçant, sont chargés de colère. Le bras gauche reste contracturé. Il ne faudrait pas insister davantage pour voir le sujet, toujours silencieux, se lever précipitamment, se mettre à

courir, frappant à tort et à travers, et commettre une série d'actes violents tout à fait inconscients.

Vient-on à placer le tube ailleurs, et à changer le champ d'action de la substance stimulatrice, le place-t-on, par exemple, à droite, derrière l'oreille, la scène violente que nous venons de voir change du tout au tout, et on assiste alors à une transformation complète de la physionomie du sujet. Autant les émotions précédemment suscitées étaient brusques et violentes, autant celles qui se développent expriment le calme et une douce langueur; c'est une véritable période de détente qui se manifeste, ainsi qu'on peut en juger par les planches ci-jointes. Le sujet repose mollement sur le fauteuil, son regard est vague et langoureux, et sa physionomie reposée exprime un état de béatitude spéciale qu'ont ressenti toutes les personnes qui se sont trouvées sous l'action sédative de la morphine.

Parmi les quatre-vingt-six substances appartenant soit au règne végétal, soit au règne minéral, que j'ai expérimentées, sous forme solide, liquide ou gazeuse, je rapporterai seulement les particularités suivantes. Le sulfate de strychnine, à la dose de 1/10 appliqué au niveau de la nuque, côté gauche, a déterminé, à plusieurs reprises, des contractures bilatérales avec secousses convulsives et raideur du tronc, turgescence de la face ou du corps thyroïde.

Le même tube, du côté droit, comme dans l'expérience précédente de la morphine, a déterminé des réactions opposées, c'est-à-dire une disparition des phénomènes de contracture d'abord, et sur la face une expression de gaieté, allant jusqu'à l'état de jubilation extrême, ainsi que le montre la figure photographique.

Le sulfate d'atropine paraît avoir une action stupéfiante plus intense, qui se caractérise par un état d'accablement extrême; le sujet reste affaissé sur son fauteuil, les traits du visage sont tirés, le regard est fixe, éteint, et exprime un état d'épuisement général. Si on prolonge l'action, il arrive un moment où la raideur du tronc se révèle, et le sujet est en proie à un véritable opisthotonos.

Les spiritueux tels que le cognac, le rhum, le champagne, la bière, expérimentés suivant les mêmes procédés, amènent encore des effets analogues à ceux qu'ils déterminent chez l'homme sain. Ils sollicitent l'ivresse plus ou moins rapidement, en huit ou dix minutes environ, avec tout son cortège d'attitudes spéciales, depuis l'excitation légère jusqu'à la physionomie ébrieuse, jusqu'à la résolution complète et l'impossibilité de se tenir debout, ainsi qu'on peut en juger d'après les figures que je présente, et qui se rapportent à deux sujets différents placés sous l'action de 20 grammes de cognac contenus dans un tube.

Il est bon de noter, au point de vue de la conduite des expériences, que les réactions caractéristiques, présentées par les sujets en expérience, et qui, à un moment donné, revêtent un caractère véritablement effrayant, sont arrêtées incontinent aussitôt qu'on éloigne le tube qui les a sollicitées. Dès que le sujet n'est plus sous l'action stimulatrice extérieure, il retombe dans les phases diverses de l'hypnotisme dont on l'a passagèrement fait sortir. Il redescend en quelque sorte en sens inverse la route qu'il a parcourue en passant par les mêmes phases et les mêmes démonstrations; il expurge pour ainsi dire l'action médicamenteuse qu'il a subie, et, en huit ou dix minutes, il revient à la période de léthargie, de retour d'où il était parti, lorsqu'on l'a mis en présence du tube incitateur.

II

Dans la seconde série des expériences, les manifestations expressives du sujet ont un tout autre caractère. — Dans ces cas, le sujet hypnotisé, au lieu d'évoluer sur place, en période de catalepsie silencieuse et de manifester sans mot dire les émotions qui le traversent, monte d'un degré dans les phases de l'hypnose, et soit par une disposition naturelle, soit par le fait de la spécialité d'action de certaines substances qui agissent principalement sur les régions intellectuelles, il arrive *motu proprio* à la période de somnambulisme lucide; et alors, — il entend ce qu'on lui dit, répond aux questions,

et entre en conflit avec les assistants, c'est ce qu'on fait appeler la phase *loquace* des phénomènes de l'hypnose.

Ce n'est pas la vie normale avec ses modalités diverses qui se révèle alors, c'est une vie partielle, automatique et inconsciente, et malgré la lucidité des réponses données, le sujet demeure parfaitement inconscient de ses actes, qui ne laissent aucune trace dans son souvenir, lorsqu'il est réveillé. Ces phénomènes sont particulièrement déterminés par l'action du café en infusion, par celle du haschich, des spiritueux variés, cognac, vin, bière, champagne, alcoolats divers...

On voit alors le sujet comme un automate qui s'agite, obéissant soit à des aptitudes naturelles, s'il est normalement plus ou moins expansif, soit à son genre de vie antérieure, soit surtout à la nature de la substance stimulatrice, exprimer avec une allure et une franchise des plus naturelles, les scènes quelconques d'une vie imaginaire qu'il enfante immédiatement dans son esprit et dont il déroule inopinément les péripéties successives.

Tantôt ce sont des émotions tristes qui le dominent, et si on le met en présence d'un tube contenant de l'extrait de valériane, par exemple, les émotions ont un caractère de profonde tristesse.

Le sujet est sous l'influence d'impressions irrésistibles de gratter la terre, il s'agenouille à cet effet, et alors les idées qu'il est dans un cimetière surgissent : il opère l'exhumation d'une personne aimée ; il écarte le sable avec ses mains, recueille pieusement les ossements, fait un monticule sur lequel il place une croix, et accompagne cette petite cérémonie funèbre de gémissements, de génuflexions, de signes de croix et de baisers donnés à la terre. — Ces phénomènes se sont révélés chez le même sujet, sauf quelques variétés de détails, toutes les fois avec les mêmes caractères généraux, et même après une année d'intervalle.

Inversement, sous l'influence d'autres substances stimulatrices, le haschich par exemple, ce sont des expressions opposées qui se sont révélées et des scènes de véritable gaieté qui ont été reproduites.

Le sujet par exemple qui adore le théâtre, se croit au milieu d'une représentation dans laquelle il joue un rôle. C'est une jeune fille qui a de la mémoire et qui sait chanter; une fois en période de somnambulisme lucide, elle organise immédiatement une petite représentation, en empruntant à l'assistance une personne qui lui donne la réplique; une fois qu'elle a préparé ses effets, elle exécute une scène d'un opéra-bouffe à la mode, elle chante les couplets avec une expression bien naturelle et des inflexions de voix très agréables; la sentimentalité est très expressive dans son jeu.

Dans d'autres circonstances, suivant la nature des substances en action, c'est un autre ordre d'émotions que j'ai pu susciter; ce sont des scènes de vol, de pillage, d'assassinat, d'évasion. Le même sujet qui, en sa qualité d'hystérique, aime à se repaître d'émotions profondes, a l'habitude de fréquenter les séances des tribunaux et des cours d'assises. Elle a retenu certains récits, elle a fixé dans son esprit un vocabulaire spécial et technique, et on est tout surpris alors de la voir mettre au jour toutes ses réserves de souvenirs accumulés. Elle exécute avec un air des plus convaincus des scènes de vol et d'assassinat pendant la nuit; elle met la main à la disparition du cadavre, elle expose les difficultés survenues avec ses complices au moment du partage du butin, puis les angoisses de la poursuite, les émotions de l'évasion et la joie de se retrouver libre en pays étranger. — Et toutes ces scènes imaginairires se développent avec une conviction réelle, avec un entrain continu, avec des émotions successives d'épouvante et d'inquiétude tellement intenses, que je l'ai vue plusieurs fois terrifiée réellement par son récit, tomber à la renverse, comme foudroyée par les émotions autogéniques et repasser *ipso facto* en période léthargique du début.

J'ai obtenu jusqu'ici des réactions semblables chez les mêmes sujets en employant comme je l'ai indiqué des substances semblables. Mais il ne faudrait pas cependant en conclure qu'une substance quelconque qui a suscité chez un sujet des scènes de vol et d'assassinat soit apte à déterminer chez un autre, ayant d'autres habitudes d'esprit, vivant dans un autre milieu social, des réactions de même nature.

Toutes ces mises en scène, toutes ces réactions varient avec le terrain sur lequel on opère, et on peut dire que, dans ce domaine spécial des phénomènes hypnotiques, si les manifestations émotives réactionnelles de la phase silencieuse sont à peu près toutes copiées sur un même type, celles au contraire appartenant à la phase loquace sont diverses et polymorphes, en raison du genre de vie et des habitudes du sujet en expériences.

Voici maintenant encore une autre série de phénomènes non moins intéressants que les précédents et qui sont destinés à donner une idée de la délicatesse extrême des forces mises en jeu dans ces opérations, et du degré de la sensibilité réactionnelle auquel est arrivé l'organisme humain.

Tant que le sujet est en scène, qu'il parle, récite un rôle, il constitue son personnage avec le même entrain, sans la moindre interruption, c'est le tube stimulateur qui l'actionne et le soutient, comme les particules de limaille de fer par exemple sont tenues agglomérées par l'aimant, dans la sphère d'action duquel elles se trouvent.

La substance stimulatrice incluse dans le tube est le souffle qui donne la vie au sujet, qui le fait vivre passagèrement d'une vie factice et collatérale à la vie réelle, et suscite en lui les réactions les plus surprenantes et les plus imprévues.

Vient-on par exemple à interrompre subitement les courants d'incitation qui vont du tube au sujet; vient-on à éloigner tout d'un coup ce tube stimulateur; — un changement subit et profond s'opère incontinent dans son état général; tout s'interrompt alors comme lorsqu'on arrête le courant actionnant un appareil électro-dynamique.

Vous voyez alors le sujet, s'il marche, s'arrêter sur place; — s'il parle, devenir silencieux; — s'il exprime une phrase musicale, interrompre subitement son chant; et en même temps il devient hésitant, incertain dans la station, il ne sait plus s'il doit avancer ou reculer, il est titubant, et si vous n'y prenez garde, si vous n'avez pas à ce moment psychologique spécial la précaution de le soutenir et de l'entourer de vos bras, vous le voyez alors tomber soudain à terre, à la renverse, foudroyé en quelque sorte. Il est retombé directement en période de léthargie de retour.

Ces oscillations du sujet, soumises aux stimulations irradiées du tube incitateur, s'opèrent d'une façon régulière et fatale, comme s'il s'agissait d'une force électro-magnétique animant un mécanisme; et ce n'est pas un spectacle des moins curieux à noter que de voir avec quelle indifférence le sujet subit ces alternatives de hausse et de baisse de sa vitalité intime, et tantôt combien il s'arrête aisément, tantôt se remet en marche avec une facilité complète, sans la moindre trace d'émotion, de contrariété ou de souffrance, suivant qu'on rapproche ou qu'on éloigne de lui le tube qui le met en mouvement.

Lorsque, suivant les forces du sujet et suivant l'intensité des réactions auxquelles il s'est prêté, on juge que les expériences ont suffisamment duré, on s'achemine alors par étapes vers le réveil, en ayant bien soin de laisser les processus de retour s'opérer d'eux-mêmes, afin que l'action stimulatrice des substances employées soit complètement éteinte.

On s'assure qu'il n'y a plus dans le système nerveux aucune trace persistante des substances expérimentées, lorsque le sujet est revenu, *motu proprio*, à la période de léthargie de retour, période qui est essentiellement caractérisée par l'apparition de l'hyperexcitabilité neuro-musculaire, au niveau des régions antibrachiales. Ceci étant acquis, on procède au réveil par les procédés habituels en passant par les périodes de catalepsie et de somnambulisme lucide.

Chez les sujets peu impressionnables et dont le système nerveux présente des réactions lentes, le réveil est long quelquefois à obtenir d'une façon complète; mais chez les gens intelligents, vifs, la plupart du temps le réveil est rapide, et on les voit, aussitôt qu'ils prennent connaissance du monde extérieur, se frotter les yeux, faire une longue inspiration, et récupérer rapidement la conscience de l'endroit où ils se trouvent. Ils sont tout surpris de voir des assistants autour d'eux, et ils ne conservent aucune notion de ce qu'ils ont dit et fait.

Et quand on les voit ainsi rentrer dans la vie réelle et ne conserver aucun souvenir de

leurs actes et de leurs paroles, on ne peut s'empêcher de réfléchir aux conséquences graves que ces études nouvelles de psychologie expérimentale peuvent avoir dans les actes de la vie sociale.

Il ne s'agit pas seulement de la question de ces suggestions extraordinaires imposées à certains sujets et qui éclatent après dix, quinze, vingt jours et même plusieurs mois d'incubation; mais bien d'un ordre nouveau de questions médico-légales qui, à propos des substances médicamenteuses et toxiques, vient s'imposer à l'attention des mêmes légistes.

Voici la question nouvelle qui se pose; on peut donc, à l'aide de certaines substances qui agissent d'une façon purement physique, produire chez les hypnotisés des bouleversements profonds dans les grands rouages de la machine organique, suspendre les mouvements respiratoires, congestionner les centres nerveux, troubler l'innervation du cœur, provoquer ainsi des réactions d'une foudroyante intensité, en côtoyant ainsi expérimentalement les frontières de la vie, et si on n'y prend pas garde, si on s'attarde quelques instants, on pourrait encourir la responsabilité d'un cas d'homicide par imprudence; — la chose est possible.

Eh bien, Messieurs, ces expériences dont je vous ai retracé les phases et les dangers, qui nous dit qu'à un moment donné elles ne seront pas dirigées par des mains coupables, et qu'elles n'ouvriront pas ainsi une nouvelle série de crimes silencieux qu'on ne pourra poursuivre faute de preuves?

Où seront en effet dans ces cas les traces de l'action criminelle? Où sera la démonstration de la cause de la mort en présence d'un agent meurtrier qui aura épuisé l'individu, en agissant physiquement sur lui sans laisser aucune marque visible? — Ce sont là, Messieurs, des problèmes de médecine légale d'un intérêt bien puissant, et qui seront destinés, dans un avenir prochain, à solliciter l'attention des criminalistes, des psychologistes et des médecins. Je ne fais, en ce moment, que de vous en signaler la portée.

Nous nous trouvons donc fatalement amenés en présence d'une de ces situations les plus délicates qui résultent de l'importation d'une idée nouvelle dans le domaine de la science et qui développe autour d'elle les conséquences bonnes et mauvaises qu'elle porte en germe.

Mais que faire en présence de toutes ces questions multiples qui surgissent au sujet des pratiques de l'hypnotisme? — comment empêcher la diffusion de ces attractions nouvelles qui captivent d'autant plus les esprits qu'elles présentent en elles une dose de choses inconnues?

A mon avis, il n'y a rien à faire pour arrêter le courant; il faut chercher à l'endiguer et tâcher d'en tirer quelque parti. — Il faut en outre se souvenir que, dans la marche des choses humaines, si à côté du bien qui se fait il y a le mal qui le suit comme son ombre, — d'autre part, à côté du mal qui se développe, il y a des compensations heureuses qui le font supporter. Et tout en tenant compte des inquiétudes nouvelles avec lesquelles nous devons dorénavant vivre et compter, peut-être pourrons-nous avoir, dans un avenir plus ou moins éloigné, la satisfaction de trouver dans l'application rationnelle de ces expériences des méthodes nouvelles de thérapeutique agissant sur le système nerveux à distance, et acquérir ainsi des agents d'un ordre spécial aptes à modérer son action, à exciter certaines régions torpides et à rétablir ainsi l'équilibre si précieux des régions nerveuses. — Et c'est là évidemment le but louable de tous les efforts tentés dans cette direction par les médecins curieux, qui cherchent à enrichir l'art de guérir de procédés nouveaux et portent leurs efforts à diminuer, dans ce domaine si vaste des maladies du système nerveux, la part très grande encore faite à la désespérance et à l'incurabilité.

M. le Secrétaire perpétuel : Je crois que personne dans cette enceinte ne contestera la gravité de la communication de M. Luys. Pour ma part, elle m'a frappé d'étonnement, au point qu'en l'écoutant je me croyais ramené à plus de cent ans en arrière, je pourrais même dire aux temps fabuleux.

L'Académie ne peut accepter d'emblée, il me semble, la responsabilité de faits aussi graves que ceux qui sont relatés dans ce travail, d'ailleurs si intéressant; elle ne peut admettre *ipso facto* les vues développées par M. Luys. Il faut qu'une discussion ait lieu: mais j'adjure mes collègues de ne pas improviser leur réponse et de permettre que la discussion en soit reportée à une séance ultérieure. Cette discussion sera d'autant plus sérieuse que les objections qui pourront être présentées auront été mûries par la réflexion.

M. H. Roger : On pourrait nommer une commission.

M. le Secrétaire perpétuel : Il ne peut être nommé de commission pour examiner une communication faite par un membre de l'Académie.

M. H. Roger : Sans doute, il ne peut être nommé de commission dans ce but; mais je demande que M. Luys veuille bien convoquer lui-même plusieurs de ses collègues à répéter les expériences dont il vient de parler, afin d'en assurer la véritable explication. Ce sont des faits si merveilleux, si extraordinaires, que, s'ils étaient vrais, ils sont appelés à troubler vivement l'esprit humain. Pour admettre qu'en mettant un médicament derrière l'occiput d'une personne hypnotisée, ce médicament produise des effets, il faut nécessairement voir les expériences et encore, lorsqu'on les a vues, est-il permis de douter de leur vérité.

M. Dujardin-Beaumetz : Je me joins à M. Roger pour demander aussi que les expériences de M. Luys soient contrôlées par une commission de l'Académie.

M. Luys : Je suis très heureux que mes collègues veuillent bien prendre quelque intérêt à ma communication, et je me mets bien volontiers tout à leur disposition pour répéter devant eux les expériences que je viens de relater.

J'ajoute que, ces expériences, je les ai faites en les entourant des plus grandes précautions, qu'elles ont été vues par un grand nombre de personnes et que, si quelques-uns d'entre vous s'y intéressent, je pourrai les renouveler à leur intention. Toutefois, comme nous sommes en ce moment en vacances, je vous prie de vouloir bien attendre quelque peu.

M. Larrey : Je demande la parole pour appuyer la judicieuse proposition de M. le Secrétaire perpétuel, soutenue déjà par M. H. Roger. Personne, d'ailleurs, n'est plus intéressé que M. Luys lui-même à voir cette proposition acceptée par l'Académie.

Il s'agit d'examiner des faits d'ordre psychologique d'une nature si singulière, si étrange, qu'ils réclament le contrôle d'une appréciation collective, avec les réserves nécessaires au jugement de l'Académie.

Quoi qu'il advienne, je demande que la communication de M. Luys ne dépasse pas la publicité de cette séance, sans être suivie de la motion si autorisée de M. le Secrétaire perpétuel.

M. Luys : L'importance que l'Académie attache à mon travail m'oblige à répéter, ce qui s'y trouve d'ailleurs consigné, à savoir que ce n'est pas moi qui ai fait ces découvertes. Je n'ai fait que répéter les expériences déjà faites par MM. Burot et Bourru (de Rochefort), et je n'ai d'autre prétention que d'avoir vérifié les résultats déjà obtenus par eux (Voir l'annonce du livre de MM. Bourrut et Burot, p. 1144).

M. Brouardel : Je viens aussi demander que M. Luys veuille bien accepter la nomination d'une commission chargée d'examiner les faits rapportés dans son travail, et voici pourquoi :

Les paroles qui sont prononcées dans cette enceinte ont un retentissement considérable. Or, l'on sait avec quelle facilité tous les amis du merveilleux se sont précipités, dans ces derniers temps, sur la question de l'hypnotisme; mais je ne crois pas que, à part MM. Burot et Bourru, personne soit allé aussi loin que vient de le faire M. Luys, et, à cette limite, il y a lieu de se livrer à de mûres réflexions.

Dans ces conditions, je craindrais que cette communication, si elle était acceptée

sans discussion, ne devînt l'occasion d'une recrudescence des tendances déjà trop prononcées auxquelles je viens de faire allusion.

Il y aurait à cela de nombreux inconvénients, surtout si l'on paraissait accepter sans un sévère contrôle les expériences de M. Luys.

Il ne s'agit plus seulement ici d'individus capables d'être hypnotisés, mais de personnes pouvant être intoxiquées par des substances qui ne pénétreraient pas dans leur individu, et qui agiraient sans perdre leur poids par une sorte d'irradiation à distance, de telle sorte que l'on ne pourrait pas reconnaître le crime commis.

Il y a encore ce fait que chacun de nous peut être accusé d'avoir donné la mort à ses concitoyens par le procédé signalé par M. Luys, et que, dans ces conditions, il lui sera impossible de démontrer son innocence.

Les problèmes de cet ordre sont les plus considérables qui se soient jamais présentés devant l'Académie, et, comme ils sont appelés à engager sa responsabilité morale comme elle ne l'a jamais été, il est nécessaire que chacun de nous ait été à même de vérifier ces expériences et quelques autres qui se groupent autour, pour se prononcer avec une conviction éclairée.

Je demande donc, comme quelques-uns de mes collègues, qu'une commission soit nommée, et je demande en outre qu'elle se mette au travail le plus vite possible. Ce n'est pas impunément qu'on peut verser dans les débats médico-légaux des questions aussi graves; aussi faut-il, lorsqu'elles ont vu le jour, que l'on sache en même temps qu'il y a des Académies qui s'en préoccupent et des personnes sérieuses qui répètent en toute bonne foi les expériences annoncées.

M. Blot : La conséquence logique des remarques qui viennent d'être faites me semble être qu'il y a lieu de ne pas donner, jusqu'à nouvel ordre, de publicité à la communication de M. Luys.

Plusieurs membres : C'est impossible.

M. le Président : Trois de vos collègues les plus éminents proposent de nommer une commission pour examiner les faits qui viennent d'être exposés par M. Luys. Notre honorable collègue accepte cette proposition. Si l'Académie y consent, le bureau désignera, dans la prochaine séance, cinq membres qui seront appelés à faire partie de cette commission.

L'Académie, consultée, décide à l'unanimité qu'une commission de cinq membres sera chargée d'examiner les faits rapportés par M. Luys dans sa communication. Les membres de cette commission seront désignés dans la prochaine séance.

L'empereur d'Autriche vient de conférer à M. Pasteur l'ordre de la Couronne de Fer, qui donne droit à la particule et au titre de baron.

On lit à ce propos dans le *Wiener Tagblatt*, du 7 septembre :

« M. Pasteur est dans son véritable domaine lorsqu'il se livre à l'étude des infiniment petits. Qu'il ait ou non raison dans quelques-unes de ses recherches, il n'en a pas moins énormément contribué à faire avancer la science. Un homme aussi éminent mérite à coup sûr qu'on approuve sans réserve ses recherches, et le ministre de l'instruction publique hongrois, M. Tréfort, en proposant à Sa Majesté de conférer une haute distinction au savant français, a prouvé une fois de plus qu'en Autriche-Hongrie on sait apprécier dans toute leur valeur et sans préjugés surannés les précieuses découvertes de la science. Les recherches des savants ne connaissent pas de frontières. Les travaux de M. Pasteur prouvent toute la justesse de cette maxime, et la décoration que lui a conférée l'empereur d'Autriche-Hongrie est également une preuve que partout on sait honorer et encourager la science. »

ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRÉSIDENCE DE M. JANSSEN.

Séance du 22 août 1887. — Note sur l'éclipse du 19 août dernier, par M. J. JANSSEN. Dans la dernière séance j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie d'une mission que j'avais confiée à M. Stanoiewitch, pour l'observation de l'éclipse totale du 19 de ce mois.

« On sait que cette éclipse était visible dans sa totalité dans l'Europe orientale et l'Asie. En Asie, et notamment dans une zone qui s'étend de Tobolsk à Yrkoustk et au delà, le phénomène se présentait aux astronomes et aux physiciens dans les conditions les plus favorables. Le soleil y était élevé, la totalité atteignait son maximum et les chances de ciel pur paraissaient plus grandes aussi.

« Malheureusement la longueur et les difficultés, bien diminuées cependant aujourd'hui, d'un voyage en Sibérie, ont arrêté presque tous les observateurs. C'est dans la Prusse orientale et dans la Russie d'Europe qu'ils s'étaient concentrés.

« Peu de phénomènes de cet ordre ont provoqué un concours d'observateurs aussi éminents, aussi nombreux, et des études aussi variées.

« En spectroscopie, on devait poursuivre l'étude des régions circumsolaires et de la couche remarquable sous-chromosphérique qui donne le renversement du spectre solaire.

« La photographie devait être appliquée, dans presque toutes les stations, à obtenir soit le spectre, soit l'image même de la couronne.

« La recherche des planètes intramercurielles figurait aussi, et avec raison, dans le programme des études. On se rappelle que, en 1883, à l'île Caroline, cette recherche nous a donné un résultat négatif. Il est bien probable que les observations futures conduiront au même résultat; mais il est indispensable qu'elles aient lieu, et je pense qu'il est encore réservé à la photographie de donner la solution définitive de la question.

« D'intéressantes études devaient être faites aussi pour obtenir une meilleure détermination du diamètre solaire.

« Enfin, on voulait tenter d'une manière sérieuse l'application de l'aérostation à l'étude de certains phénomènes produits par l'occultation solaire.

« Malheureusement, toutes ces études ont été très compromises. Les nouvelles que j'ai de la Prusse orientale sont très défavorables. D'un autre côté, M. Struve a bien voulu me donner, par télégraphe, des nouvelles de la Russie d'Europe, et, sans être tout à fait aussi fâcheuses, elles ne sont pas satisfaisantes. C'est un résultat extrêmement regrettable. En Prusse et en Russie on avait fait les plus beaux préparatifs. Je sais qu'en Russie, grâce à la haute influence de M. Struve, les savants ont reçu la plus généreuse hospitalité et toutes les facilités désirables.

« J'ai reçu de M. Stanoiëwitch un télégramme qui m'informe que, à la station de Petrowsk notre envoyé a pu prendre des photographies et faire quelques observations.

« Il est très probable que les peines de tant d'observateurs éminents eussent été beaucoup mieux récompensées dans les stations sibériennes, si supérieures encore sous les autres rapports. Concluons-en, une fois de plus, que la nature ne livre ses secrets qu'à ceux qui ne reculent devant aucun effort pour les lui arracher. »

Les résultats négatifs annoncés par M. Janssen à l'Académie rendront plus intéressante l'observation contraire reçue par M. Flammarion et qu'il publie dans son dernier numéro de septembre (prix 1 fr. 20). Nous lisons en effet dans ce journal la lettre suivante qu'on lui adresse :

« Elpatievo Narischkine, gouvernement de Vladimir (Russie),
7/19 août 1887, 8 h. matin.

« Monsieur le directeur,

« Le courrier hebdomadaire part dans cinq minutes. A la hâte donc, deux mots pour vous dire combien j'ai été favorisé par le temps affreux la veille. Le ciel n'a été à la lettre découvert que pendant la durée de l'éclipse.

« Elpatiévo Narischkine se trouve par 35°47′ E. Paris et 56°, 57′, 59″ N.

« D'après l'heure locale, voici ce que j'ai pu observer.

« Je me sers d'une lunette Bardou de 95 milimètres, armée d'un oculaire astronomique grossissant vingt-cinq fois, commandée l'année dernière spécialement pour la circonstance.

« A 5^h45^m, heure locale, le soleil émerge des nuages et nous présente deux taches peu étendues. Le premier contact a lieu à 5^h53^m. A 6^h18^m, la première tache (occidentale) est atteinte par le bord de la lune ; à $6^h27^m30^s$, la seconde est recouverte. Le deuxième contact a lieu à $6^h52^m31^s$, après segmentation de l'axe en cinq parties.

« Immédiatement, j'aperçois quatre protubérances rosées de l'effet le plus admirable, placées respectivement à 100°, 180°, 220° et 240°.

« Ce sont les seules que j'aie pu voir, violemment impressionné que j'étais par la magnificence inouïe du spectacle. La couronne argentée du soleil dépasse toute idée. Tous ceux qui m'entourent sont émus et un silence complet règne sur la campagne. Je vois deux étoiles, une au zénith, puis Régulus, Mercure en droite ligne entre Régulus et le Soleil.

« A $6^h54^m45^s$, un jet de lumière s'élance du soleil, les poitrines serrées se dilatent, tout reprend son cours dans la vie suspendue de la nature terrestre. La tache occidentale reparaît à $7^h18^m30^s$. La seconde se laisse voir à 7^h28^m.

« Enfin, à 7^h53^m, a lieu le dernier contact, les nuages envahissent le ciel oriental et tout nous fait prévoir la continuation du mauvais temps.

« Puissent les savants astronomes accourus en Russie avoir été aussi favorisés que moi ce matin, la science que vous faites si bien aimer aura fort à y gagner. »

IL. URECH.

— Sur le mode de refroidissement de la terre par M. FAYE.

« Dans un livre récent du P. CH. BRAUN, intitulé : *La Cosmogonie au point de vue de la science chrétienne* (A. tem.) Munster, 1887, on lit l'exposé d'une nouvelle loi géologique que j'ai publiée moi-même il y a plusieurs années. » Suivent les citations de l'ouvrage du P. Ch. Braun, et celles de la loi formulée par M. Faye :

« J'ai exposé cette loi à plusieurs reprises dès 1880, dans l'*Annuaire du bureau des longitudes pour l'année* 1881, et dans la partie géodésique de mon *Cours d'Astronomie à l'Ecole polytechnique*, 1881. Je l'ai reproduite dans deux conférences publiques à la Sorbonne, qui ont été publiées dans la *Revue scientifique* de 1881 et 1886, et dans divers articles des *Comptes rendus*, au cours d'une discussion avec M. de Lapparent. Elle a été accueillie avec quelque faveur par de savants géologues, en France et en Angleterre (1). Ces savants ont bien voulu citer mon nom. Le P. Braun ne manque pas de le faire lorsqu'il croit devoir critiquer mes théories, mais il supprime mon nom quand il les adopte et les reproduit. »

— Calcul des probabilités. — Solution d'un problème, par M. J. BERTRAND.

— M. MOÏSE LION soumet au jugement de l'Académie un mémoire : « Sur les moyens d'éviter les collisions des navires ». L'auteur considère les signaux optiques d'une grande intensité comme les seuls qui présentent des garanties suffisantes de pénétration, par les temps de brume.

---

(1) Voir dans le journal anglais *Nature* ou dans la *Revue scientifique*, 1886, n° 15, le beau discours de M. W. Dawson, président de l'Association britannique, dans la session de Birmingham.

— Eclipse partielle de lune, en partie visible à Orgères (Eure-et-Loir), le 3 août 1887. Note de M. Edm. Lescarbault.

— Sur le coefficient de self-induction de deux bobines réunies en quantité. Note de MM. G. Maneuvrier et P. Ledebver, présentée par M. Lipmann.

— Sur la compressibilité de quelques dissolutions de gaz. Note de M. F. Isambert.

— Sur les titanates de zinc, et particulièrement sur un trititanate. Note de M. Lucien Lévy, présentée par M. Berthelot :

« Deux méthodes générales permettent d'obtenir des titanates métalliques : 1° l'action de l'oxyde métallique sur l'acide titanique, en présence du chlorure ou du fluorure; 2° l'action, sur le même acide, d'un mélange du sulfate métallique et d'un sulfate alcalin. Appliquées à la production des titanates de zinc, ces deux méthodes m'ont donné des résultats différents. La première, dont je m'occuperai spécialement ici, conduit, en général, à un trititanate ; la deuxième, au contraire, fournit plusieurs sels, suivant les proportions employées.

— Appareil pour l'étude de la respiration de l'homme. Note de MM. F. Jolyet, J. Bergonié et C. Sigalas, présentée par M. Bouchard. Les auteurs rappellent les expériences faites avant eux, par Lavoisier d'abord et ensuite par MM. Regnault et Reiset, et adoptant le principe formulé par eux, ils se sont appliqués à perfectionner l'appareil nécessaire pour un bon fonctionnement. Cette description est faite devant l'Académie. Dans une prochaine communication, ils feront connaître les résultats de leurs expériences, déjà nombreuses, sur la respiration de l'homme, et en particulier sur les variations de l'azote.

— Structure de la fausse branchie, des prosobranches pectinibranches. Note de M. Félix Bernard.

— Des variations horaires de l'action chlorophyllienne. Note de M. J. Peyrou, présentée par M. Duchartre :

« *Conclusion.* — En résumé, il résulte de mes expériences que la fonction chlorophyllienne, à différentes heures de la journée, est proportionnelle à l'intensité de la lumière. Pour s'en convaincre, il suffira de parcourir le tableau fourni par mes expériences du 10 mai sur un pied d'hortensia ; il est de tous points comparable à ceux que j'ai publiés au sujet des plantes aquatiques. Je pourrais ajouter à ce tableau les résultats d'un très grand nombre d'autres expériences ; mais il me suffira de dire qu'elles sont toutes concordantes.

« *Nota.* — Il est bon de remarquer que j'ai toujours opéré dans une atmosphère saturée d'humidité : en effet, à peine la plante est-elle enfermée dans l'appareil que la surface intérieure de la cloche se couvre de buée et, après quatre ou cinq minutes, on voit l'eau ruisseler le long des parois. »

Séance du 29 août 1887. — Présidence intérimaire de M. Hervé-Mangon. Formule nouvelle pour représenter la tension maxima de la vapeur d'eau ; par M. J. Bertrand.

— Sur les tornados aux États-Unis. Note de M. H. Faye.

— L'Académie nomme deux candidats pour la chaire de chimie agricole et d'analyse chimique, au Conservatoire des Arts-et-Métiers, laissée vacante par la mort de M. Boussingault.

Au premier tour de scrutin, destiné au choix du premier candidat, le nombre des votants étant 15, M. Schlœsing obtient 15 suffrages.

Au second tour du scrutin destiné au choix du second candidat, M. Muntz obtient 15 suffrages.

— Une commission de cinq membres est ensuite nommée pour proposer une question pour le concours du prix Pourat.

MM. Charcot, Bouchard, Marey, Larrey, Richet, réunissent la majorité et sont nommés.

— M. Beau de Rochas soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Conversion de l'énergie potentielle de fluides élastiques à haute pression, en travail direct de translation. »

— M. A. Decat adresse une nouvelle note intitulée : « Étude sur le sucre et l'alcool de tompinambour. »

— M. E. Genglaire adresse, de Toulon, une série de notes relatives à diverses applications possibles de l'électricité. — Renvoi à l'examen de M. Mascart.

— Observations de la comète Barnard (12 mai 1887), faites à l'observatoire de Bordeaux, par MM. G. Rayet et Flamme (suite). Note de M. G. Rayet.

— Détermination de la longitude d'Haïphong (Tonkin), par le télégraphe. Note de M. F. la Porte, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Généralisation du problème résolu par M. J. Bertrand, sur les calculs des probabilités. Note de M. Émile Barbier.

— Recherches sur les surfaces par chaque point desquelles passent deux ou plusieurs coniques tracées sur la surface. Note de M. G. Kœnigs, présentée par M. Faye.

— Saccharimètre de projection. Note de M. Léon Laurent, transmise par M. A. Cornu.

— Expériences de chimie agricole. Note de M. J. Raulin, transmise par M. Pasteur.

« Les résultats des essais comparatifs exécutés sur les cultures agricoles sont presque toujours troublés par l'influence de l'inégale fertilité du sol en ses divers points : cette influence est quelquefois de même ordre de grandeur que celle des circonstances qu'on veut étudier. C'est pour éviter cette cause d'erreur que les expériences de la Station agronomique du Rhône sont disposées selon la méthode suivante :

« Le terrain rectangulaire d'expérimentation est divisé en autant de parcelles rectangulaires, égales et parallèles, qu'on veut étudier de *circonstances*. Chaque parcelle est divisée en trois carrés égaux, de 10 mètres de côté, A, B, C ; les deux carrés extrêmes A, C, identiquement traités, diffèrent du carré du milieu B, qui sert de témoin, par la circonstance qu'on veut étudier. Il y a donc autant de parcelles rectangulaires que de circonstances à étudier, chacune ayant un témoin en son milieu.

« En général, la fertilité naturelle du sol présente des différences de A à C ; si elles sont absolument irrégulières, le terrain ne peut servir à des expériences comparatives. Mais ce cas est rare. D'ordinaire, la fertilité augmente ou diminue assez régulièrement de A à C, en sorte que la demi-somme des récoltes de $A + C$ serait égale à celle de B si les trois parcelles recevaient le même traitement ; la cause d'erreur due à l'inégalité du sol disparaissant, *au moins pour la plus grande partie*, le rapport de la récolte de $\frac{A+C}{2}$ à celle de B exprimera l'influence réelle de la circonstance qu'on étudie. »

Suivent les applications de cette méthode.

— La trombe du 19 août 1887, sur le lac Léman. Note de M. Ch. Dufour.

— Addition à une note sur certains phénomènes de corrosion de la calcite de Couzon (Rhône), par M. Ferdinand Gonnard, présentée par M. Des Cloizeaux.

— M. R. Guérin adresse une note relative à un procédé qui pourrait servir à élucider la question de l'atmosphère de la Lune.

L'auteur fait remarquer que le mouvement diurne de la Lune, à cause de son mouvement propre, n'est pas le même que celui d'une étoile. Il s'ensuit que, avec un mouvement d'horlogerie réglé sur la marche de la Lune, une lunette photographique donnera à notre satellite un bord net ; pour une étoile voisine de ce bord, on aura une traînée lumineuse.

Il semble donc certain que, si faible que soit l'atmosphère de la Lune, au point de contact des deux astres, les conditions photogéniques seront changées : la traînée faite par l'image de l'étoile devra en montrer trace.

Séance du 5 septembre. — La photochronographie appliquée au problème dynamique du vol des oiseaux. Note de M. Marey.

— M. Mascart présente à l'Académie trois nouveaux volumes des « Annales du Bureau central météorologique (Tomes I, III et IV; 1885).

— Mesure des sensations lumineuses, en fonction des quantités de lumière. Note de M. Ph. Breton.

— M. C. Morel adresse, de Chagny (Saône-et-Loire), un mémoire relatif au phylloxera. (Rien au Compte rendu que ce titre.)

— M. A. Noury adresse un mémoire portant pour titre : « Nouvelle théorie des tremblements de terre. » (Rien au Compte rendu.)

— Observations de la nouvelle comète de Brooks, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^m,50$; par MM. Trépied, Rambaud et Sy.

— Positions de la nouvelle comète de Brooks (le 24 août 1887), mesurées à l'observatoire de Besançon. Note de M. Gruly.

— Observations de la comète Brooks (24 août 1887), faites à l'équatorial de 6 pouces (Branner), à l'observatoire de Lyon; par M. Le Cadet.

— Formules différentielles pour la variation des éléments d'une orbite. Note de M. R. Radau.

— Sur l'application des surfaces. Note de M. E. Combescure.

— Théorème relatif au jeu de loto. Note de M. Emile Barbier.

— Solution directe du problème résolu par M. Bertrand. Note de M. Désiré André.

— M. E. Roger adresse une autre démonstration de la formule donnée par M. Bertrand.

— M. Bertrand présente, à propos de ces diverses notes, sur le calcul des probabilités de nouvelles observations.

— M. G. Rappin adresse une note relative aux micro-organismes de la cavité buccale des animaux. (Rien au compte rendu.)

— M. Ch.-V. Zenger adresse une note relative à une relation qui existerait entre les essaims périodiques d'étoiles filantes et la production des incendies dont la cause n'est pas connue.

Une statistique, portant sur plusieurs années, et dressée d'après les incendies mentionnés par les journaux, conduit M. Zenger aux conclusions suivantes :

« 1° Les incendies sans cause connue sont extrêmement fréquents aux époques des passages périodiques d'étoiles filantes; en joignant, sur la Carte, les points où ces incendies se sont produits, on obtient une ellipse plus ou moins régulière, représentant pour ainsi dire le cône de dispersion pendant la chute.

« 2° Ces incendies sont le plus ordinairement bornés aux bois, aux chaumières, greniers, granges, moulins et poudrières; mais on en signale aussi dans les villages et même dans les grandes villes.

« 3° A ces époques, les journaux donnent les causes de ces incendies comme étant tout à fait inconnues. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'on soupçonne que le feu a été mis; mais il peut se faire que la présence accidentelle d'une personne, dans le voisinage du point où s'est produit un incendie, conduise à faire tomber sur elle des soupçons, et ait même finalement comme conséquence une condamnation injuste. »

L'auteur donne, comme exemple, et à l'appui de la relation qu'il indique, un relevé détaillé de la période comprise entre le 1er et le 18 août 1887, période riche en violents orages, en chutes de météorites volumineuses, et en incendies.

Dans une seconde note, M. Zenger revient sur la question des incendies, pendant la période solaire du 28 août 1887, et les rattache à des décharges lentes et invisibles de l'électricité cosmique accumulée dans l'atmosphère; cette période est également remarquable par les tremblements de terre qui se sont produits.

— M. THIBAUDEAU adresse une note relative aux procédés à employer pour l'isolement des câbles destinés à la lumière électrique. (Rien au Compte rendu de cette note.)

— Séance levée à 3 heures 3/4. Tout le monde en vacances.

Séance du 12 septembre. — M. J. Bertrand lit la préface d'un ouvrage sur la thermodynamique, dont il espère présenter un exemplaire à l'Académie dans sa prochaine séance.

« J'ai résumé dans ce livre le résumé de leçons faites au Collège de France. J'ai étudié avec soin toutes les théories que j'avais à exposer, mais je n'ai cherché à rendre clair que ce qui l'était à mes yeux. Telle est la cause des lacunes qui subsistent. »

— Recherches expérimentales sur la morphologie des muscles. Note de M. MAREY.

— Invasions, degrés et formes diverses de la peste au Caucase, en Perse, en Russie et en Turquie depuis 1835; par J.-D. THOLOZAN (*suite*).

— M. A. de Bompas adresse une Note relative à un insecte destructeur du phylloxera. Renvoi à MM. Pasteur, Duchartre, A. Milne-Edwards.

— M. CH. BRAME prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à une place vacante dans la section de minéralogie.

— Observations de la comète d'Olbers (1815,1) à son retour de 1887, faites à l'équatorial de $0^m,38$ de l'observatoire de Bordeaux, par MM. C. RAYET et COURTY.

— Observations de la nouvelle comète Brooks (1887, août 24), faites à l'observatoire de Nice avec l'équatorial de Gautier, de $0^m,38$ d'ouverture; par M. CHARLOIS. Transmises par M. Faye.

— Sur le calcul approximatif d'une orbite parabolique. Note de M. RADAU, présentée par M. Tisserand.

— Sur une classe d'équations différentielles du premier ordre et sur les formations invariantes qui s'y rapportent. Note de M. ROGER LIOUVILLE.

— Sur les variations des courants telluriques. Note de M. J.-J LANDERER, transmise par M. Janssen.

— Formation et élimination de pigment ferrugineux dans l'empoisonnement par la toluylendiamine. Note de MM. ENGEL et KIENER, présentée par M. Charcot.

— Recherches expérimentales relatives à l'action physiologique du *Cytissus Laburnum*. Note de MM. J.-L. PREVOST et PAUL BINET. Voici les conclusions générales de cette note :

« A. Le cytise doit être considéré comme un bon vomitif, à action centrale, agissant rapidement, et mieux par injection hypodermique que par ingestion stomacale.

« B. A l'action vomitive se joint, à haute dose, une action paralyso-motrice, analogue, si ce n'est identique, à celle que produit le curare. »

— Développement et valeur morphologique du suçoir des orobanches. Note de M. MAURICE HOVELACQUE, présentée par M. Duchartre.

— La *Greeneria fuliginea*, nouvelle forme de *Rot* des fruits de la vigne, observée en Amérique. Note de MM. L. SCRIBNER et PIERRE VIALA, présentée par M. Duchartre.

« Nous avons constaté, dans les vignobles de la *Caroline du Nord* (États-Unis d'Amérique), un champignon, non encore signalé, qui produit des dégâts importants sur les fruits de la vigne. Ce qui caractérise ses effets et les différencie du *Black Rot* (*Physalosporus Bidwelii*), c'est qu'il détruit les raisins dans la période comprise depuis la véraison jusqu'à la maturité. Sous son action, dans les milieux très chauds et très humides, la récolte égargnée par le Black Rot peut être anéantie en quelques jours. »

— A 4 h. 1/4, l'Académie se forme en comité secret. La séance est levée à 4 h. 1/2. Continuation des vacances.

CONTRIBUTIONS A NOS CONNAISSANCES DU PERCHLORURE D'ANTIMOINE

Par Richard Andchutz et Norman Evans.

MÉMOIRE LU DEVANT LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES LE 16 JUIN 1887.

Comme nous l'avons déjà remarqué, notre étude des chlorures d'antimoine a eu pour point de départ le désir d'établir si la réaction de l'acide oxalique anhydre et du pentachlorure d'antimoine est analogue à celle du pentachlorure de phosphore et forme un oxychlorure d'antimoine SbO^2Cl^3 correspondant à l'oxychlorure de phosphore. Ce qu'on sait de l'action de l'eau sur le pentachlorure d'antimoine, où se forment des mono et tétrahydrates, augmente l'intérêt des essais tentés pour découvrir l'action de l'acide oxalique sur ce même corps.

En mêlant des poids moléculaires égaux d'acide oxalique anhydre pur et de perchlorure d'antimoine, il se produit un violent dégagement d'acide chlorhydrique et le mélange forme une masse blanche presque solide. La réaction de l'acide chlorhydrique cesse bientôt. Mais, en chauffant à 150°, environ, la décomposition recommence; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique, et la masse devient graduellement liquide.

Ceci montrait clairement que la réaction se produit en deux phases.

Dans le cas du monohydrate, nous avons atteint notre but si rapidement par l'emploi du chloroforme, que nous n'avons pas continué l'action directe du pentachlorure d'antimoine sur l'acide oxalique; mais nous avons préféré faire usage d'une solution froide de 35 gr. 5 de pentachlorure d'antimoine dans 83 grammes de chloroforme pour 10 gr. 6 d'acide oxalique anhydre.

Il se dégagea d'abord de l'acide chlorhydrique, mêlé avec une petite quantité d'acide carbonique; mais bientôt l'acide chlorhydrique fut seul; graduellement, une masse considérable d'un corps blanc cristallin se sépara de la solution. Quand le développement de l'acide chlorhydrique eut cessé, nous avons chauffé le produit de la réaction, ce qui a fait dissoudre la plus grande partie des cristaux. Nous avons filtré la liqueur chaude: de beaux cristaux incolores se sont déposés dans le liquide que nous avons placé dans un dessiccateur au-dessus d'acide sulfurique et de paraffine. Le résidu, insoluble dans la solution chaude de chloroforme, pesait 4 gr. 9 et consistait principalement en acide oxalique non altéré. La quantité d'acide chlorhydrique recueillie a été de 4 gr. 7, quand on aurait dû en trouver 8 gr. 5 si la réaction avait eu lieu suivant l'équation :

$$(COOH)^2 + SbCl^5 = SbCl^3O^2 + CO^2 + CO + 2\,HCl.$$

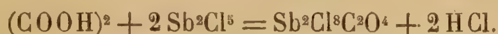
Cette réaction était par conséquent impossible, en considérant la petite quantité de dioxyde de carbone dégagée. La quantité d'acide chlorhydrique obtenue indique que deux molécules de pentachlorure de phosphore ont agi avec une d'acide oxalique. Les cristaux tabulaires déposés dans la solution de chloroforme de 148°,5 à 149° se décomposent à une température un peu plus haute. Les valeurs trouvées par l'analyse correspondaient à la formule $Sb^2Gl^8C^2O^4$.

	Substance en grammes.				
I	0.4680	ont donné	0.2637 Sb^2S^3.		
II	0.2647	—	0.1421 —		
III	0.1444	—	0.2670 AgCl.		
IV	0.2261	—	0.4174 —		
V	0.8117	—	0.1950 $C^2O^4Ca + H^2O$.		
VI	0.2522	—	0.0589 —		
VII	0.2956	—	0.0415 CO^2	et 0.0160 H^2O	Combustion avec chromate de plomb.
VIII	0.8777	—	0.1162 —	0.0162 —	

	CALCUL pour $Sb^2Cl^8C^2O^4$.	TROUVÉ.							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Sb	39.61 (1)	38.93	38.52	»	»	»	»	»	»
Cl	46.10	»	»	45.74	45.64	»	»	»	»
C.......	3.89	»	»	»	»	»	»	3.83	3.61
C^2O^4	14.28	»	»	»	»	14.47	14.07	»	»
H.......	»	»	»	»	»	»	»	0.59	0.20

(1) Sb = 122.

Le composé $Sb^2Cl^8C^2O^4$ prend naissance d'après l'équation :



$$(COOH)^2 + 2\,Sb^2Cl^5 = Sb^2Cl^8C^2O^4 + 2\,HCl.$$

En procédant exactement comme il a été dit ci-dessus, mais en prenant une molécule d'acide oxalique pour deux de pentachlorure d'antimoine, c'est-à-dire deux fois la quantité indiquée, le produit est presque tout entier soluble dans le chloroforme.

37 gr. 2 $SbCl^5$ dissous dans 55 grammes de $CHCl^3$
et 5 gr. 5 $(COOH)^2$
ont donné 4 gr. 3 de HCl;
4 gr. 8 de HCl est la quantité calculée.

Il est nécessaire d'avoir un bon condenseur à reflux si l'on veut éviter qu'une quantité considérable de chloroforme distille dans l'eau pesée, employée pour recueillir l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on mêle $Sb^2Cl^8C^2O^4$ avec l'eau chaude, il est décomposé et abandonne de l'acide oxalique. Ce fait peut être aisément déterminé après avoir éliminé l'antimoine de la solution acide.

La formule suivante de constitution semble expliquer le plus simplement possible la formation et la décomposition de ce nouveau composé :

I. $COOSbCl^4$
$COOSbCl^4$

acide oxalique dans lequel les atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical univalent $SbCl^4$. En considérant le fait que le composé ne s'unit pas avec une seconde molécule d'acide oxalique, la formule

II. COO | COO $>SbCl^3SbCl^5$

ne semble pas du tout probable. Suivant la formule I, on peut comparer le composé avec l'oxalate de diammonium et le désigner comme *oxalate de ditétrachlorstibonium*, ou, comme nous le préférons, le considérer comme un mélange de l'acide oxalique anhydre avec l'acide encore inconnu $SbCl^4OH$.

Comme résultat de ces expériences simples, nous pouvons comprendre la manière d'être entièrement différente des pentachlorures de phosphore et d'antimoine à l'égard des composés du carbone contenant de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le pentacholure d'antimoine s'unit, comme nous l'avons prouvé, avec l'eau.

Le pentachlorure de phosphore décompose l'eau.

Le pentachlorure d'antimoine n'a pas de tendance à changer son chlore pour de l'oxygène. Le phosphore offre cette tendance à un degré extraordinaire.

Le pentachlorure de phosphore attaque l'hydroxyle ou les groupes kétone, en remplaçant l'oxygène respectivement par un ou deux atomes de chlore, et se convertissant lui-même en oxychlorure.

Le pentachlorure d'antimoine, d'un autre côté, réagit sur le résidu hydrocarbure, substituant le chlore à l'hydrogène et devenant lui-même trichlorure d'antimoine.

Le pentachlorure de phosphore agit de la même manière que le pentachlorure d'antimoine, et substitue le chlore à l'hydrogène dans ces composés organiques qui ne renferment pas d'oxygène, ou de l'oxygène en combinaison solide avec le carbone, parce que cet oxygène n'est pas apte à la formation de l'oxychlorure de phosphore.

Le pentachlorure d'antimoine peut réagir comme le pentachlorure de phosphore sur les composés semblables à l'acide oxalique qui ne contient pas d'hydrogène attaché au carbone et pouvant être remplacé par du chlore.

Le composé $(Sb^2Cl^4COO)^2$ est d'un intérêt théorique spécial parce qu'il montre le procédé de la réaction du pentachlorure de phosphore sur les substances contenant le groupe hydroxyle. La première phase de la réaction consiste, évidemment, en la formation de composés analogues par leur composition au corps $(SbCl^4COO)^2$.

Toutefois, si l'oxygène du groupe hydroxyle est tenu en faible combinaison, la formation de l'oxychlorure de phosphore et la substitution du chlore se produisent simultanément. Qu'arrivera-t-il, d'ailleurs, si la substitution de l'oxygène est difficile comme dans le phénol ou les oxyacides aromatiques? Des essais pour répondre à cette question sont en cours actuellement au laboratoire de l'Institut chimique de l'Université de Bonn, et nous pouvons dire dès à présent que le résultat sera la préparation de corps ayant la formule générale $R'OPCl^4$.

SUR LE MANGANÈSE MÉTALLIQUE

Par Th. Bruce Warren.

(*Chemical News*, 22 juillet 1887.)

J'ai eu l'occasion, il n'y a pas longtemps, d'examiner un échantillon de manganèse métallique du commerce. J'ai trouvé qu'il n'était pas visiblement affecté par un puissant aimant de plusieurs lames en fer à cheval. Ensuite, j'en ai réduit un peu en poussière très fine dans un mortier en agate parce que j'avais motif de soupçonner l'existence de particules de fer dans la poussière faite au mortier d'acier.

Une petite quantité de la poussière fut étalée sur une mince feuille de papier bien glacé placée sur le même aimant. Lorsqu'on tirait doucement le papier latéralement ou en longueur suivant la direction des pôles, on vit quelques particules fortement tirées hors de la poussière, pendant que la plus grande partie semblait insensible : ceci ne pouvait évidemment pas être attribué à de simples différences d'inertie dans les particules.

Le bec d'une plume en acier fut ensuite fortement aimanté, et la pointe passée au travers de la poussière ; les particules attirées se réunirent en houppes et se comportèrent comme si elles étaient capables d'attirer faiblement d'autres particules.

Il me parut intéressant d'étudier ce sujet et de chercher à me rendre compte de ce résultat inattendu. Un coup d'œil au « Dictionnaire de Watt » (art. *Manganèse*) augmenta grandement ma perplexité.

Le manganèse préparé par la méthode de Brunner est considéré comme non magnétique, et comme cette assertion se présente dans le « Dictionnaire de Watt » avec une

mise en question de l'éditeur, ma curiosité était jusque-là pour le moins pardonnable.

Je fis dissoudre dix grammes de métal dans de l'acide chlorhydrique étendu, et j'y plongeai un morceau d'une lame en platine afin d'accélérer la dissolution. Un résidu s'élevant à près de 12 pour 100 demeura sans se dissoudre ; il consistait, me semble-t-il, en silice, carbone, et spath fluor ; le tout fut introduit dans une capsule en porcelaine afin de brûler le carbone, et alors une vapeur inflammable se dégagea en abondance ; elle brûlait avec une flamme fortement fuligineuse.

La présence de cette vapeur inflammable peut faire admettre l'explication suivante : que l'oxyde, le flux, et les matières réductrices ont été chauffés dans la vapeur d'un pétrole léger, de manière à éviter l'accès de l'oxygène atmosphérique ; ou, comme Deville l'a fait observer, elle peut se dégager de l'huile de naphte adhérente au sodium qui est employé par Brunner dans sa préparation au moyen du chlorure.

Le métal obtenu du chlorure, ou du fluorure, par le procédé de Brunner, a aussi l'aspect de la fonte et est très cassant, mais il n'est pas magnétique (Quelle était la puissance de l'aimant employé pour en faire l'épreuve ?) (1).

Sir William Thomson a fait observer récemment que le pétrole est capable d'affecter un aimant ; d'après cela, j'ai pensé que la présence de cette vapeur pouvait être pour quelque chose dans son indifférence magnétique. Je fis chauffer avec précaution pendant plusieurs heures du métal pulvérisé dans une nacelle, au sein d'un tube à combustion chauffé au gaz et traversé par un courant d'hydrogène. On laissa le métal se refroidir dans un courant du même gaz. On reconnut une légère augmentation de poids et la portion du tube voisine de la nacelle en porcelaine était dépolie par du fluor, ou un fluorure volatil, mais on ne put recueillir de pétrole condensé, quoique l'odeur en fût distinctement perceptible.

Je suis obligé, toutefois, de remarquer que ce résultat de chauffage n'est pas satisfaisant et a prouvé qu'un peu d'air doit avoir pénétré dans le tube. L'expérience devra être répétée avec les précautions nécessaires pour se mettre à l'abri de l'intrusion de l'air ou de l'humidité. Ce chauffage n'a pas produit le moindre changement appréciable dans sa manière d'agir au point de vue magnétique.

L'hydrogène qui a été dégagé, quand le métal s'est dissous dans l'acide hydrochlorique, offrait une odeur particulière qui, à cette époque, fut attribuée à l'hydrogène électrolytique. J'ai des raisons, maintenant, pour croire que l'odeur est due à un dégagement de carbure d'hydrogène.

Depuis la mise en faisceau de mes notes, j'ai examiné ce manganèse par la méthode indiquée dans les *Chemical News* (LVI, 15) et je trouve qu'il est nettement magnétique, bien que certainement faible. Je ne puis dire, d'après l'expérience, si c'est un fait anormal sous ce rapport relativement au manganèse préparé par tout autre procédé. Je suis resté toujours sous l'impression que le manganèse est très faiblement magnétique.

Les études chimiques de ce sujet ont conduit à l'importante conclusion que, connaissant les susceptibilités de deux substances, ou davantage, nous pouvons calculer ce que nous pouvons attendre de leur mélange.

Le manganèse, le chrome, le cérium, le titane et l'osmium sont placés par Faraday dans la classe magnétique, parce que certains de leurs composés présentent les relations magnétiques ordinaires.

Lorsque l'on considère avec une balance délicate, nous pouvons découvrir une force qui ne s'élève pas au-dessus de 1/500e de grain ; nous pouvons admettre que nous sommes en possession d'une méthode à la fois simple et délicate pour mesurer les forces magnétiques. Une balance sensible à 1/100e de grain ou davantage surtout, sera bien assez sensible pour de telles recherches.

---

(1) Dictionnaire de Watt, *Manganèse*, p. 802.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Mars 1887 *(Suite)*.

VI. — Sucre.

— 179426. — 3 novembre 1886, Laroche et Delhotel, rue d'Orsel, 52, Paris. — Filtre-presse à plateaux poreux.

— 179456. — 4 novembre 1886, Karlik, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Appareil à épurer les jus sucrés sans noir animal.

— 179491. — 6 novembre 1886, Yaryan, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnement dans les appareils de distillation dans le vide.

— 179561. — 10 novembre 1886, Basset, rue Truffault, 58, Paris. — Méthode de diffusion.

— 179612. — 14 octobre 1886, May, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de fabrication du sucre en bâtons, en tablettes ou en morceaux.

— 179709. — 17 novembre 1886, Basset, rue Truffault, 58, Paris. — Traitement, sans raffinage, des sucres exotiques destinés à la consommation directe.

— 179734. — 18 novembre 1886, Dumoulin, rue des Saints-Pères, 30, Paris. — Perfectionnements apportés aux appareils diffuseurs employés à l'extraction des jus de cannes de leurs bagasses ainsi que de ceux de betteraves.

— 179775. — 20 novembre 1886, Augé, représenté par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Système de transport de masse cuite, à l'usage des raffineries de sucre.

VII. — Boissons.

— 179507. — 8 novembre 1886, Société Gebruder Guttsmann, représentée par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Application nouvelle de la laine végétale de noisetier à la clarification des bières de garde.

— 179545. — 9 novembre 1886, Dorwart, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans les bouchons pour bouteilles et autres récipients.

— 179556. — 10 novembre 1886, Menier de Lamotte et Crétien, rue de Vaugirard, 108, Paris. — Procédé de bouchage en verre ou autre matière rendant inviolable la bouteille ou le flacon qui en est muni.

— 179628. — 17 novembre 1886, Bouissou, à Narbonne (Aude). — Robinet à bière, *système Bouissou*.

— 179681. — 16 novembre 1886, Fleury, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouvelle liqueur dénommée *Elixir ou Eau véritable des Jacobins*.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

— 179430. — 3 novembre 1886, Chatelaine, représenté par Sette et Strebel, rue Mazagran, 5, Paris. — Machine perfectionnée pour boucher les bouteilles, dite : *la Française*.

— 179442. — 4 novembre 1886, Lombard, boulevard Beaumarchais, 79, Paris. — Macérateur roulant pour distilleries agricoles.

— 179472. — 5 novembre 1886, Société E. Baudoux et Cᵉ, représentée par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Extraction des lies de vin pressées de la matière colorante qui a été précipitée par le collage des vins rouges et applications du produit obtenu.

— 179505. — 8 novembre 1886, Walfard, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Appareil à doser les vins de Champagne.

— 179528. — 12 novembre 1886, Cruchet, rue des Retaillons, 17, Bordeaux. — Appareil de décantage, *système X. Cruchet.*

— 179559. — 10 novembre 1886, Basset, rue Truffault, 58, Paris. — Nouveau dispositif d'un appareil distillatoire.

— 179560. — Le même. — Méthode d'alcoolisation de la patate et de l'igname.

— 179575. — 13 novembre 1886, Piaubert-Lescure, à Langon (Gironde). — Système de bonde ou bondon de sûreté.

— 179609. — 12 novembre 1886, Égrot, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouvel appareil rationnel de distillation à consommation d'eau minimum.

— 179636. — 13 novembre 1886, De Mestre, représenté par Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 22, Paris. — Système d'outillage servant au ficelage métallique des bouteilles et flacons avec ou sans emploi de capsules en plomb étamé et de capsules en fer-blanc.

— 179641. — 13 novembre 1886, Brach et Smyth, représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans les enveloppes pour bouteilles et autres articles.

— 179698. — 16 novembre 1886, Wagner, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Nouveau genre de cercle en métal pour tonneaux.

— 179728. — 17 novembre 1886, Bénévole, représenté par Lépinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Ebullioscope portatif.

— 179838. — 23 novembre 1886, Schlitt et Hainbucher, représentés par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Appareil servant à cacheter les fûts.

— 179938. — 30 novembre 1886, De Gaulne, rue Vital-Cartes, 24, Bordeaux. — Procédé et appareil désignés du nom de *filtres bordelais.*

IX. — Substances organiques alimentaires et autres et leur conservation.

— 179536. — 9 novembre 1886, Hughss, représenté par Sautter et de Mestral, rue Baillif, 11, Paris. — Mélange nouveau et commode de sel et de phosphate de chaux comme condiment pour l'usage de la table.

— 179537. — 9 novembre 1886, Tissier, rue du Faubourg-Saint-Denis, 204, Paris. Système de fermeture hermétique pour conserves solides ou liquides.

— 179569. — 10 novembre 1886, Rifard, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Système de fermeture permettant d'obtenir un vide parfait dans les bocaux, flacons et vases de conserves.

— 179711. — 17 novembre 1886, Clerc, avenue des Ternes, 86, Paris. — Fermeture nouvelle hermétique s'appliquant aux boîtes à conserves.

— 179733. — 18 novembre 1886, Peschard, représenté par Fayollet, rue de Turbigo, 43, Paris. — Nouvelle composition destinée à la conservation du beurre et d'autres produits alimentaires.

— 179735. — 18 novembre 1886, Barrett, représenté par Sautter et de Mestral, rue

Baillif, 11, Paris. — Perfectionnements dans les fermetures des bouteilles et autres vases.

— 179756. — 19 novembre 1886, Pincemaille, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements apportés dans le séchage des fruits.

— 179758. — 19 novembre 1886, Couteau, représenté par Lombard-Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 8, Paris. — Conserve de fromages séchés et pulvérisés.

— 179770. — 22 novembre 1886, Dufour-Charpentier, chaussée du Port, 39, Reims. Appareil dit : *dessiccateur Dufour-Charpentier*, destiné au séchage rapide des bois ou autres matériaux imprégnés d'humidité.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Mars 1887.

— 179478. — 3 novembre 1886, Société Tercelin, Béjart et Ce, représentée par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Fabrication directe des engrais composés, c'est-à-dire renfermant de l'acide phosphorique à l'état soluble et assimilable, des sels divers de potasse, de soude, d'ammoniaque, de magnésie, etc., utilisés en agriculture.

— 179538. — 9 novembre 1886, Pottier, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Système d'épuration des eaux de chaudières.

— 179419. — 3 novembre 1886, Roy, rue Louis-Blanc, 55, Paris. — Perfectionnements au traitement des cuirs et peaux.

— 179620. — 12 novembre 1886, Société Égrot et Tincq, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Produit spécial dit : *hydrhyaline*, destiné à empêcher la cristallisation des sels calcaires contenus dans les eaux.

— 179570. — 10 novembre 1886, d'Houdetot (dame), représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné de fabrication des vitraux.

— 179579. — 13 novembre 1886, Cambessédès, à Douai. — Lampe destinée à pénétrer sans danger dans les milieux explosifs et à projeter une plus vive lumière tout en dépensant moins d'huile.

— 179658. — 13 novembre 1886, Verrier, représenté par Delorme, rue Gambetta, 14, Saint-Etienne. — Perfectionnements à la lampe de mineurs dite : *rave*.

— 179567. — 10 novembre 1886, Brückmann, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé ayant pour but de débarrasser le fer, l'acier et la fonte des oxydes et de l'hydrogène.

— 179553. — 9 novembre 1886, Société dite : *Hydrogen Amalgam Company Limited*, représentée par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans les appareils employés pour amalgamer l'or et autres métaux précieux.

— 179800. — 22 novembre 1886, Zebrowski, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Procédé de lavage et de blanchiment simultanés de la laine à froid et à air raréfié.

— 179680. — 16 novembre 1886, comte de Mongelas, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans le mode de préparation du magnésium par électrolyse et des solutions employées à cet usage.

— 179718. — 17 novembre 1886, Bernard (les sieurs), représentés par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé perfectionné d'électrolyse de quelques chlorures doubles.

— 179721. — 17 novembre 1886, Bornat, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé de galvanisation de tous objets.

— 179801. — 22 novembre 1886, Grabau, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Procédé et appareil de fusion et de réduction par l'arc voltaïque, avec production éventuelle d'alliages.

— 179809. — 22 novembre 1886, Société Gag et Lipart, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Application d'une couche métallique préservatrice et décorative sur les faux, lames de scies et outils plats en général.

— 179835. — 23 novembre 1886, Davies et Griffiths (les sieurs), représentés par Assi et Genès, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des feuilles métalliques recouvertes d'étain, etc., et dans les appareils employés à cet effet.

— 179710. — 17 novembre 1886, Basset, rue Truffault, 58, Paris. — Constitution d'une nouvelle pile secondaire.

— 179685. — 16 novembre 1886, Bravais, représenté par Mathieu, boulevard Voltaire, 71, Paris. — Système de dosage domestique des liquides médicamenteux.

— 179787. — 20 novembre 1886, Brydges, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Procédé de traitement et de conservation des peaux.

— 179789. — 20 novembre 1886, Pujol, représenté par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de préparation des extraits tanniques pour tanneries, et épuisements des écorces et bois triturés par macération, *système Pujol.*

— 179874. — 25 novembre 1886, Rossi et dame veuve Bonamy, à Bastia (Corse).— Liquide destiné à détruire le phylloxera des vignes.

— 179864. — 24 novembre 1886, Vaillant-Noël, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Application métallique liquide sur dentelle mécanique, tulle, tarlatane et autre.

— 179878. — 25 novembre 1886, Gevaert, représenté par Benoît, rue Bourdaloue, 3, Paris. — Procédé de teinture en bleu par l'alizarine.

— 179884. — 25 novembre 1886, Smith et Aykroyd, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés aux procédés et appareils servant à teindre le coton, la soie, la laine et autres matières textiles, soit à l'état écru, soit sous forme de fils, soit sous forme de tissu manufacturé (brevet anglais).

— 179843. — 23 novembre 1886, Clark, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés dans les procédés destinés à l'obtention des alliages doubles d'aluminium et d'autres métaux.

— 179865. — 24 novembre 1886, Halphen, représenté par Gudman et Ce, boulevard de Strasbourg, 6, Paris. — Nouvel alliage blanc à base de nickel dit : *élasectère*, et sa fabrication.

— 179851. — 26 novembre 1886, Cordenot, représenté par Lépinette et Rabillaud, avenue de Saxe, 66, Lyon. — Application des couleurs vitrifiables aux fleurs et feuillages en porcelaine.

— 179860. — 24 novembre 1886, Lane et Sutherland, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du gaz.

— 179890. — 25 novembre 1886, Lux, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour séparer les corps condensables, liquides ou solides, des gaz proprement dits.

— 179856. — 24 novembre 1886, Gastecloux, boulevard de Sébastopol, 135, Paris. Application nouvelle d'un vernis destiné à fixer les reports sur pierre et sur zinc.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Ministère de l'agriculture et du commerce.

Bulletin du conseil supérieur de statistique, n° 1, session de 1885-1886; n° 2, deuxième session de 1886. — 2 volumes grand in-8°, ensemble 378 pages.

Librairie J.-B. BAILLIÈRE et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.

La galvanoplastie, le nickelage, la dorure, l'argenture et l'électro-métallurgie, par Émile Bouard, professeur au lycée Charlemagne. — 1 volume in-16 de 308 pages avec figures. — Prix : 3 fr. 50.

La suggestion mentale et l'action à distance des substances toxiques et médicamenteuses, par les docteurs H. Bourru et P. Burot, professeurs à l'École de médecine de Rochefort, avec figures intercalées dans le texte. — 1 volume in-16 de 311 pages. — Prix : 3 fr. 50 (Voir l'Académie de médecine, p. 1249).

Suppression de la mélasse par l'osmose perfectionnée dans la fabrication et le raffinage des sucres de betteraves, par Hippolyte Leplay.
En vente au bureau de la sucrerie indigène, rue de Louvois, 10, Paris.

Revue internationale scientifique populaire des falsifications des denrées alimentaires, 1re année, 1re livraison parue le 15 septembre. — Rédacteur en chef : le docteur P.-F. van Hamel Roos, à Amsterdam.

Nous recevons la 1re livraison de cette revue, publiée en hollandais et en français, et destinée à faire connaître toutes les falsifications.—Publiée sur un plan très vaste, in-4° sur deux colonnes, elle promet au moins six livraisons par an de 100 à 180 pages. — Collaborateurs en France : MM. Berthelot, docteur Brouardel, Ch. Girard, directeur du laboratoire municipal; Houzeau, à Rouen. De nombreux collaborateurs sont indiqués à l'étranger. — Le prix est de 8 francs par an. — On s'abonne chez l'éditeur, Albert de Lange, à Amsterdam. — A Paris : J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19.

Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. — Pour l'an 1887. — A la suite des travaux habituels du laboratoire de Montsouris qui ont rendu cet annuaire si utile aux savants et ont fait sa réputation, ce volume se termine par une étude sur les eaux météoriques, travail dû à M. Lévy, et le neuvième Mémoire de M. Miquel sur les poussières organisées de l'atmosphère. Pour beaucoup de lecteurs, cette partie est la plus intéresssante; pour tous elle est instructive. — Prix de ce volume : 2 francs, chez Gauthier-Villars, à Paris.

Librairie G. STENHEIL, Éditeur, 2, rue Casimir-Delavigne.

Recherches expérimentales et cliniques sur l'antipyrine, par le docteur Sp. C. Caravias, d'après les recherches du docteur Germain Sée. — 1 volume grand in-8° de 121 pages avec deux grandes planches hors texte. — Prix : 4 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE
JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER
COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES
TRENTE ET UNIÈME ANNÉE
QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I[er]. — II[e] PARTIE

Livraison 551 NOVEMBRE Année 1887

DE L'ALUMINIUM & DE SES ALLIAGES AVEC RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Par le docteur EDWARD D. SELF, Stevens Institute of technology.

Supposer l'existence d'un métal supérieur au fer par ses précieuses propriétés, et prédire son introduction dans l'industrie comme un des éléments les plus utiles à l'homme, ce serait là déjà un événement dont la possibilité même reculée fournirait un sujet intéressant de discussion.

Mais lorsque la présence de ce métal est réelle en quantités incommensurables, il est vraiment remarquable qu'une substance aussi merveilleuse soit généralement regardée, dans ce siècle de progrès, simplement comme une curiosité chimique — résultat d'expériences intéressantes.

Ce métal universellement distribué, quoique maintenant masqué, surpasse le fer en légèreté, lui est presque égal en résistance, n'est pas oxydé ou corrodé par les vapeurs acides, et, chose plus frappante, doit être rangé, sous le rapport de l'abondance, le troisième des constituants de la croûte terrestre.

Ce métal depuis si longtemps espéré par l'industrie, c'est l'aluminium ou *argent tiré de l'argile.*

Les montagnes et les vallées contiennent partout de l'aluminium, et les pavés mêmes de nos villes sont de vrais mines de ce métal bien plus précieux que le fer.

Bien que l'aluminium ait été isolé et qu'on en connaisse les remarquables propriétés depuis plus d'un demi-siècle, sa production n'a pas dépassé celle qui résulte d'une expérience de laboratoire et il est aujourd'hui à un prix si élevé qu'il est loin d'occuper sa véritable place dans l'industrie.

En ce moment, toutefois, on fait d'énergiques efforts pour abaisser son prix de fabrication, et il se peut qu'on soit à la veille de voir un âge de l'aluminium, mais il faut attendre le résultat théorique et expérimental des nouveaux procédés.

Quoique l'histoire de ce métal ne forme qu'un court chapitre, elle n'a été écrite que très succinctement, et se trouve disséminée dans les documents fragmentaires des découvertes et réclamations relatives aux nouvelles méthodes de fabrication.

Comme tous les procédés en vogue dépendent de l'emploi de produits chimiques coûteux, tout léger changement dans les phases du procédé, ou toute utilisation des sous-produits, peut réduire matériellement le prix de revient final. C'est sans doute pour cette raison que les détails de fabrication ont été si scrupuleusement tenus secrets.

Histoire.

Lavoisier suggéra le premier l'existence des bases métalliques des terres et alcalis, au commencement de ce siècle, mais il ne parvint pas à les isoler.

Vingt ans après, sir Humphry Davy réussit à obtenir le sodium métallique et le potassium, mais il travailla en vain pour isoler la base de l'alumine. Les vingt années suivantes furent marquées par les travaux de Berzelius et Oersted, et ce dernier, ayant pu remplacer dans le Al^2O^3 l'oxygène par le chlore, essaya d'obtenir l'aluminium métallique en faisant un amalgame avec du potassium. Le métal qu'il produisit ainsi avait un peu l'aspect de l'étain, et il pensa qu'il avait enfin découvert la base longtemps cherchée. Wöhler ensuite voulut préparer cet amalgame avec des substances très pures, mais il trouva la chose impossible et n'arriva pas au résultat d'Oersted.

Bien que la tentative d'Oersted eût été infructueuse, elle marqua cependant une époque dans l'histoire de l'aluminium par la direction qu'elle donna à toutes les expériences futures. Oersted fut le premier à se servir du chlore, qui est maintenant considéré comme presque indispensable, et sur l'emploi duquel reposent aujourd'hui tous les procédés commerciaux de fabrication.

Cet emploi du chlorure suggéra à Wöhler la possibilité d'employer directement ce corps et un agent réducteur. Comme résultat de ses travaux dans cette direction, il parvint, en 1827, à isoler le métal sous forme d'une poudre grise qui possédait, en cet état de division, quelques caractéristiques du métal solide et était excessivement variable dans ses propriétés. Il se trouvait aussi fréquemment souillé de potassium, de sodium et de leurs chlorures.

Le savant chimiste obtint aussi de très petites quantités du métal en chauffant le chlorure et le potassium dans un tube de platine fermé. L'aluminium ainsi formé était très infusible, parce qu'il contenait sans doute du platine. On lit avec intérêt, comme suite à ses travaux préliminaires, qu'il découvrit, en 1845, de petits globules métalliques dans la poudre grise d'aluminium, mais ce n'est que dix ans plus tard qu'il parvint à produire ces globules mêmes de la grosseur d'une tête d'épingle.

Les travaux de Wöhler avaient cependant intéressé plusieurs hommes de science, et parmi ceux-ci principalement H. Sainte-Claire Deville. C'est à lui le premier qu'on doit la démonstration claire des propriétés du métal.

Cherchant à produire un chlorure d'aluminium en chauffant certaines substances dans un fourneau ou moufle, Sainte-Claire Deville découvrit, à la fin de l'opération, quelques globules métalliques brillants qui adhéraient aux parois de l'appareil. Excité par cette découverte, il consacra toute son énergie à produire le précieux métal en plus grande quantité. Il commença par se servir d'un tube en verre, d'environ quatre millimètres de diamètre, dans lequel il introduisit 250 grammes de Al^2Cl^6 exempt de fer ; il mit celui-ci à part dans une portion du tube qui fut ensuite chauffé avec le reste, et fit passer de l'hydrogène sur le chlorure.

L'hydrogène et le chlorure volatilisé passèrent alors ensemble sur le sodium métallique préalablement inséré, et le chlorure fut réduit en métal. Sainte-Claire Deville, reconnaissant que l'obstacle au succès commercial était le prix du sodium, qui coûtait, en 1855, 2,000 francs le kilogramme, se mit à l'œuvre pour abaisser le coût de la production de ce corps, et rendre au moins son prix accessible pour les opérations auxquelles il le destinait.

Deville, à cette époque, était professeur à l'École normale de Paris, où il avait fait déjà de grands travaux. L'Académie des sciences s'intéressa aussitôt au sujet de l'aluminium et nomma une commission chargée de suivre attentivement les recherches expérimentales commencées. Napoléon III, participa à l'œuvre par un don de 175,000 francs et Deville entreprit le grand travail qui l'a rendu célèbre.

Dumas dit : « En reconnaissant que M. Wöhler a découvert le métal, il faut ajouter que Deville l'a produit beaucoup plus pur et en a le premier montré les qualités pour les applications industrielles. »

En 1855, on vit pour la première fois une barre d'aluminium dans le Palais de l'Industrie, et l'année suivante Dumas montra à l'Académie le premier kilogramme produit. C'étaient là des faits importants dans l'histoire du métal, alors que jusqu'en 1854, il n'avait été produit que sous forme d'une poudre par la méthode de Wöhler. L'année suivante, Dumas présenta à l'Académie un casque fait de ce métal pour le roi de Danemark, et constata que la fabrication du sodium avait tellement baissé de prix qu'on pourrait produire facilement l'aluminium en grandes quantités à 100 francs le kilogramme. Quoique Dumas exagérât le bon marché du métal, son prix tomba de 3,000 francs le kilogramme, en 1857, à 300 francs, en 1859.

En 1867, le métal reparut au Palais de l'Industrie et, huit ans après, sous diverses formes marchandes, en moulages, feuilles, plaques, fils et articles finis, polis, gravés et soudés.

Deville, dès que ses méthodes furent reconnues heureuses, fonda une fabrique avec Debray et P. Morin dans l'usine de Rousseau frères. Leurs procédés furent ensuite perfectionnés sous la direction de Morin, à Nanterre, ainsi que par Merle et Asiglio, à Salindres, près d'Alais. Douze ans après l'apparition du métal sous forme d'articles commerciaux, l'exposition de Paris en 1878 montra que sa production avait atteint un maximum qu'elle n'a pas dépassé depuis.

Les Français ont été les premiers à appliquer les méthodes de Wöhler ou plutôt les modifications de Deville, sur une échelle pratique, et ce n'est que dans ce pays que l'industrie de l'aluminium a réellement vécu. Des expériences en grand avaient été faites, à Berlin, par le professeur H. Rose et par Gerhard, en Angleterre, pour produire le métal à bon marché. Puis, Lothian Bell essaya de fabriquer l'aluminium commercialement à Newcastle-on-Tyne, mais il fut obligé, en 1874, de fermer son usine.

Wirtz et C°, en Allemagne, firent de vaines tentatives pour arriver à une production lucrative, mais c'est en définitive, à l'usine française de Salindres qu'est resté le privilège de fabriquer l'aluminium sous formes demandées par le commerce.

En ces dernières années, on a fait de vigoureux efforts en Amérique et en Angleterre, pour faire concurrence aux fabricants français. En Amérique, la *Cowles Electric Smelting and Aluminium Company* est en train d'élever un grand établissement à Lockport, N. Y., pour produire l'aluminium et ses alliages du corindon par un procédé de fusion électrique.

En Angleterre, la fabrication est pratiquée par la *Webster Aluminium Crown Metal Company*, qui produit, outre le métal pur, un certain nombre d'excellents alliages. Cette compagnie a fait récemment (en 1883), à Londres, une exhibition très détaillée de tous ses produits avant de les expédier à l'exposition de Calcutta.

Minerais d'alumine.

L'aluminium est le métal le plus largement distribué sur la terre. On ne le trouve jamais à l'état métallique, mais il est toujours combiné avec l'oxygène et sous cette forme Al^2O^3 il est la base de la plupart des roches les plus communes et le constituant principal de la plupart des argiles. On le rencontre dans les porphyres, les roches ignées, et associé au quartz dans le granit, le gneiss, le mica, la syenite et quelques grès; le saphir et le rubis se composent exclusivement de ce corps.

Un rapide coup d'œil jeté sur un manuel quelconque de géologie montre que sur cent roches aluminifères, la plus grande partie contient plus de 60 pour 100 d'aluminium, et qu'un grand nombre renferme plus de 80 et près de 90 pour 100 d'oxyde. Ces minéraux sont largement distribués en Amérique et en Europe, mais pour des raisons en partie commerciales, les dépôts d'argile française ou bauxite, aux Baux, près d'Arles, les argiles anglaises et irlandaises et la cryolithe d'Evigtok (Groenland), et de Norvège, sont les minerais les plus communément usités dans la production de l'aluminium. Par les méthodes de fusion électrique, on peut employer avantageusement les minerais réfractaires tels que l'émeri et le corindon.

L'utilisation de la cryolithe et de la bauxite est de découverte ancienne, et les premières et dernières méthodes sont pour la plupart basées sur l'emploi de ces minéraux. Wöhler employa la cryolithe et montra plusieurs de ses propriétés, parmi lesquelles la plus importante, peut-être, est la légèreté, qui permet de l'utiliser comme un fondant qui flotte à la surface du métal fondu. Cette circonstance a une grande importance, comme on le verra, si l'on se rappelle que la densité de l'aluminium n'est que de deux fois et demie celle de l'eau.

Au moment des expériences de Wöhler, la cryolithe était importée en Allemagne comme *soude minérale* et servait pour les lavages.

Alors que la bauxite et la cryolithe étaient tenues autrefois en égale faveur, des expériences récentes nous apprennent que la bauxite possède plusieurs avantages sur la cryolithe.

On rencontre l'alumine dans les dépôts de kaolin dans le Connecticut, le New-York, la Virginie et la Géorgie, etc., etc.; et elle entre largement dans la composition d'un grand nombre d'argiles communes. Les argiles noires, schistes et ardoises, associées à la houille et interposées dans ses couches, contiennent fréquemment plus de 20 à 30 pour 100 de Al^2O^3. On trouve quelquefois avec le corindon ou émeri des minéraux qui renferment 70 et 80 pour 100 de Al^2O^3, à Chester, Mass., Newlin et Unionville, Po., Franklin, N. J., et Amity, N. Y., et l'on dit qu'il existe une véritable montagne d'alumine dans le Nouveau-Mexique.

Les diverses méthodes de production.

Je donne les méthodes suivantes, ou peut-être les théories pour la production de l'aluminium, parmi lesquelles il en est une qui s'est montrée de valeur commerciale. Je présente les autres non absolument à cause de leur importance, mais parce qu'elles peuvent servir de guide pour les expériences futures.

En 1854, Deville employa une modification de la méthode de Wöhler en chauffant à la chaleur rouge un mélange composé de sodium et de chlorure d'aluminium dans un creuset en porcelaine. L'excès de chlorure se réunit en une masse, au centre de laquelle on trouva des globules de métal plus ou moins pur.

Il fit ensuite passer la vapeur de Al^2Cl^6 sur du sodium métallique enfermé dans un tube de fer ou de cuivre et maintint à la chaleur rouge. Comme on devait s'y attendre, le métal ainsi produit était impur. Plus tard, opérant sur une grande échelle, il fit passer la vapeur du chlorure double de Al et Na sur le sodium métallique, en employant comme fondant de la cryolithe ou du spath fluor; la vapeur était produite en chauffant ensemble les ingrédients suivants :

Chlorure de Al et Na	10 parties.
Spath fluor ou cryolithe	5 —
Sodium	2 —

Le sel double et le spath fluor, ou la cryolithe, sont pulvérisés et mélangés en proportions convenables avec le sodium qui est aussi en petits morceaux. On met ensuite le mélange dans un fourneau à réverbère dont la température a été d'abord élevée au rouge, — l'air en étant toujours exclu. Une action chimique très violente se développe aussitôt avec un dégagement considérable de chaleur.

Lorsque la réduction a suffisamment marché, on décante le laitier et le métal. Par cette méthode, avec un four de la dimension d'environ 16 pieds carrés, on produit à peu près 16 livres de métal pur.

Heinrich Rose, de Berlin, tira directement l'aluminium de la cryolithe en mélangeant ce minéral avec la moitié de son poids de sel commun, et disposant ce mélange dans un creuset par couches alternantes avec du sodium, et dans la proportion de deux parties de sodium pour cinq parties de cryolithe. On fit ressortir l'avantage de la cryolithe, parce qu'elle dispensait de l'emploi du chlorure simple ou double d'aluminium et

était elle-même un produit naturel qu'on trouvait abondamment. Mais l'une des grandes difficultés était que, les creusets étant en fer ou en argile, le métal était fortement souillé de fer ou de silice dont il était impossible de le débarrasser.

Toutefois, malgré le succès plus ou moins réel de l'opération de Rose, Deville, Rousseau et Morin pensèrent qu'il valait mieux préparer le chlorure d'aluminium et le décomposer ensuite par le sodium.

La première préparation industrielle du métal pur fut effectuée en distillant AL^2CL^6 dans une cornue verticale et en faisant passer la vapeur à travers un cylindre contenant 50 à 60 kilogrammes de *pointes de fer* et chauffé au rouge sombre. De ce cylindre, le chlorure vaporisé passait dans un autre renfermant 500 grammes de sodium métallique, placé dans de petites capsules.

Le AL^2CL^6 produisit dans la première capsule un sel double de AL et Na qui se vaporisa et passa avec l'excès de chlorure à l'autre capsule où se produisit une plus grande quantité de sel double. Le tout vint alors sur la troisième capsule de sodium où il fut réduit en métal et en chlorure de sodium.

Lorsque l'action fut complète, on remplaça les capsules épuisées de sodium par de nouvelles. On modifia plus tard ce procédé en employant d'abord le chlorure double au lieu du simple.

Une fois la démonstration faite de l'utilité de la cryolithe comme fondant, Deville, Debray et Morin adoptèrent les proportions suivantes :

Chlorure double	400 grammes.
Sel	200 —
Fluorure de calcium	200 —
Sodium	75 —

Le fluorure fut remplacé par la cryolithe. On pulvérisa le chlorure double et le fluorure, ou la cryolithe, on les mêla ensemble et on en forma des couches alternant avec le sodium dans des creusets en fer ou en terre, qui furent d'abord chauffés modérément et puis plus fort jusqu'à fusion de la masse.

Si l'opération réussit, on obtient vingt parties environ du métal en masse compacte, et cinq restent incrustées dans le laitier. On rencontra dans ce procédé la même difficulté que dans celui qui a été déjà mentionné; le métal se montra allié avec du fer ou de la silice.

On a imaginé plusieurs méthodes ingénieuses pour éviter l'emploi du chlorure, et le remplacer par l'alumine et ses sulfates. L'une d'elles qui mérite d'être décrite peut s'effectuer dans un creuset ou, sur une plus grande échelle, dans le fourneau suivant. Celui-ci consiste réellement en trois fourneaux à cuve, faits en matière réfractaire, dont deux sont fermés par un couvercle en fer ou toute autre fermeture. Ils communiquent entre eux par des canaux qui peuvent être fermés par des coulisseaux. Deux de ces fourneaux contiennent du combustible (du coke, par exemple) et sont munis de tuyaux pour vapeur et de souffleries qui permettent d'obtenir une température très élevée. Lorsqu'ils sont en action, le fourneau du milieu reçoit ses charges de la manière suivante :

Après que les deux autres ont été portés à une forte chaleur au moyen des souffleries on commence par introduire un mélange composé de $Na^2CO^3 + C + S + AL^2O^3$, puis on ajoute du sulfate d'alumine et enfin un fondant ordinairement composé des chlorures de sodium et de potassium. On chauffe fortement le fourneau du milieu en y faisant brûler du coke; on place la charge immédiatement sur le coke et à mesure que celui-ci brûle, la charge tombe graduellement au fond. Après cela, il faut généralement mêler le coke avec les charges. L'un des fourneaux chauffeurs est alors fermé par le bas, et on injecte dans son intérieur de la vapeur qui se décompose sur le coke incandescent; l'oxygène dégagé formant de l'oxyde de carbone et l'hydrogène restant non combiné. Les gaz ainsi produits passent fortement chauffés dans le fourneau central qui contient la charge. Le premier résultat est de décomposer celle-ci en sulfure de sodium et en

sulfure d'aluminium qui sont réduits ensemble par la seconde charge (sulfate d'alumine). Le sodium métallique n'apparaît pas, car il accomplit d'abord le même office que dans les méthodes de réduction au chlorure déjà décrites.

L'aluminium réduit peut alors être retiré car il passe dans la zone de fusion du fourneau. Lorsque les gaz réducteurs se sont refroidis, l'autre fourneau chauffeur est mis en action de la même manière.

Au lieu de décomposer la charge en sulfure bi-métallique d'aluminium et de sodium, on peut employer du sulfure d'aluminium pur, ou un mélange pouvant le produire; ou bien du sulfure pur de sodium, de potassium ou de cuivre, ou tout autre sulfure métallique opérant le même effet sur le sulfate d'alumine. Toutefois, dans ces derniers cas, le métal produit est allié avec le métal du sulfure.

On peut changer la charge $AL^2O^3 + Na^2CO^3 + S +$ houille, en un mélange de AL^2O^3S et houille seulement, et l'on peut encore simplifier le procédé en employant une charge composée de sulfure de sodium et de sulfure de potassium, les autres étant formées de AL^2O^3 ou sulfate de AL^2O^3.

On a imaginé différents procédés pour abaisser le prix des méthodes de production au chlorure, mais on remarquera qu'elles ne diffèrent de celles inventées par Deville que par de simples variantes techniques d'opération et de description. L'une d'elles consiste à mettre en contact le fluorure ou chlorure d'aluminium, volatilisé par un moyen quelconque, avec le sodium naissant, produit en chauffant fortement le mélange suivant :

62 parties	....	Na^2CO^3.
28 —	....	Houille.
10 —	....	Craie.

On peut remplacer ce mélange par tout autre qui produirait soit du sodium, soit du potassium.

M. William Frishmuth a fait breveter en Amérique une méthode pour extraire le métal de la cryolithe, du corindon ou bauxite, en commençant par convertir les matières en fluorures et en les mettant ensuite en contact immédiat avec la vapeur de sodium.

On fait sécher ensemble des parts égales en poids de minéral et de spath fluor dans un fourneau, ou creuset, à une température du rouge vif, pour chasser l'humidité. Puis, on pulvérise ces matières et l'on ajoute au mélange trois dixièmes de son poids de fluorure de calcium. La masse chauffée de nouveau est convertie en un fluorure d'aluminium et de sodium. Après avoir réduit en poudre le double fluorure, on le mélange avec 20 pour 100 de charbon de bois ou toute autre matière carbonée, telle que l'huile. A chaque 100 livres de ce mélange, on ajoute 25 livres de chlorure de potassium et 10 livres de chlorure de sodium, que l'on a eu soin de fondre ensemble préalablement. On roule tout le mélange en petites boules que l'on fait complétement sécher, et que l'on met ensuite dans une cornue à fond perforé. On introduit par ce fond de la vapeur de sodium, produite dans une autre cornue de la manière suivante : 20 parties par poids de soude calcinée, cendre ou $Na^3 CO^3$, 10 parties de charbon de bois pulvérisé, et 5 parties de craie, ou chaux ou ses carbonates. Lorsque ces deux cornues sont fortement chauffées, la vapeur de sodium produite passe dans la première cornue et réduit le métal des fluorures.

Ce procédé peut être un peu modifié, et l'on obtient le chlorure au lieu du fluorure d'aluminium qui se produisait dans le premier cas. On mélange la quantité voulue du minerai avec 10 pour 100 de fluorure de sodium ou de potassium, et quelquefois on ajoute une quantité égale de spath fluor. Après calcination, on mélange avec la masse 10 pour 100 d'une matière carbonée, huile ou amidon, et l'on en forme de petites boules rondes qu'on fait sécher. On place ces boules dans un fourneau, traversé par un courant de chlore, produisant le chlorure d'aluminium qui se condense dans un récipient séparé. Si l'on retire le fluorure de la bauxite, il est probable qu'il sera souillé de fer; aussi est-il préférable de le décomposer avec du chlore, parce que le chlorure

volatil qui est formé ainsi est exempt de cette impureté et d'autres. On peut alors réduire le chlorure dans une autre cornue, ou le faire passer sur du fer métallique pour le débarrasser de tout le chlorure de fer qu'il peut contenir, et le laisser se condenser dans un autre récipient. On obtiendra l'aluminium métallique en faisant passer directement la vapeur de sodium dans ce récipient.

Ces procédés, dans leurs caractères généraux et principaux, sont en substance les méthodes expérimentales successivement employées par Deville. Sous leur forme actuelle compliquée, elles n'indiquent pas un grand succès commercial.

On a imaginé diverses méthodes intéressantes, ingénieuses, mais à présent sans utilité, pour réduire l'alumine; elles sont basées en partie sur l'emploi de l'hydrogène et la formation de divers alliages d'aluminium.

L'une d'elles a été brevetée par W. P. Thomson, pour la fabrication du AL, Na, etc. L'opération devait se faire avec un appareil semblable au convertisseur Bessemer, soit avec du fer seul, soit avec de l'hydrogène ou du carbone comme agent réducteur.

Le fer une fois fondu dans un premier convertisseur est versé dans un second dans lequel on injecte des courants d'hydrogène ou d'hydrogène carburé, et de chlorure ou de fluorure d'aluminium ; on laisse échapper l'excès d'hydrogène et de chlorure ferrique. A la fin de cette opération, il reste dans le convertisseur un alliage contenant une grande quantité de fer. On transporte cet alliage dans la première chambre ou convertisseur et l'on brûle le carbone au moyen d'un courant d'air. Après l'avoir remis dans le second convertisseur, la réduction se continue jusqu'à ce que le fer soit presque complètement éliminé, et c'est alors qu'on emploie l'hydrogène seul comme agent réducteur. Toutefois, le fer ne peut être entièrement enlevé et le résultat final est un alliage. Lorsqu'on veut avoir du métal pur, on se sert de sodium comme agent réducteur, et on laisse entrer dans la chambre qui le contient le chlorure ou le fluorure.

La méthode suivante à l'hydrogène a été inventée en Angleterre, il y a quelques années. On chauffe au rouge du fluorure d'aluminium en poudre, seul ou avec d'autres fluorures, dans un fourneau fermé à l'air, et on l'expose en même temps à l'action de l'hydrogène. On place des jattes peu profondes contenant du fluorure sur le foyer du fourneau, préférablement à réverbère, que l'on entoure de limaille de fer bien nettoyée, contenue dans des plats convenables, pour absorber l'acide fluorhydrique produit par l'entrée de l'hydrogène. A la fin de l'opération on trouve le métal réduit au fond de la jatte employée pour le fluorure.

On a fait l'essai suivant pour obtenir le métal en formant un alliage de zinc. On a employé une série de cornues en acier, 36 × 12 × 12 pouces, à parois de 7/8 de pouce d'épaisseur, avec la charge composée de :

Minerai de zinc	100	parties.
Kaolin	50	—
Charbon, anthracite ou son équivalent	15	—
Chlorure de Na.	10	—

La charge doit être parfaitement mélangée. Les fourneaux qui, dit-on, doivent avoir une température d'environ 1371° centigrades peuvent fonctionner alternativement, chacun recevant deux charges en 24 ou 30 heures.

Méthodes électriques de réduction.

Depuis la découverte de l'aluminium, on s'est efforcé à différents intervalles de réduire AL^2O^3 par le moyen d'un courant électrique, et, d'après ce que l'on sait, le travail des premiers expérimentateurs n'a presque pas abouti jusqu'à ce jour, autant qu'on en peut juger par l'absence de résultats pratiques.

Deville et Bunsen employèrent la batterie dans leurs recherches, et produisirent électriquement une très petite quantité du métal. Le bain se composait de deux parties de chlorure d'aluminium et d'une partie de sel. On pulvérisa d'abord ces ingrédients

ensemble et on les fit fondre; la chaleur qui se dégagea alors par suite de leur combinaison fut suffisante pour tenir la solution à l'état fluide. En faisant passer le courant de deux éléments Bunsen à travers le liquide, le métal fut déposé en poudre fine sur le pôle-platine. C'était là, sans aucun doute, le fourneau que Deville, travaillant sous le patronage de Napoléon III, proposa également pour purifier le platine, parce que la chaleur pouvait augmenter par l'accroissement du courant jusqu'à ce que les impuretés existant dans le platine fussent volatilisées. Après ce premier emploi du fourneau électrique, il a été fait peu de progrès dans le développement de ce mode de fusion jusqu'à une époque très récente. Il y a six ans environ, sir Williams Siemens décrivit un fourneau destiné à fondre des quantités considérables de métaux tels que le platine et l'iridium, dont la fusion a toujours présenté les plus grandes difficultés. Son fourneau, cependant, différait de celui de Deville en ce que les électrodes étaient des tiges de charbon et que le métal à fondre était contenu dans un creuset de graphite entouré extérieurement de charbon de bois pulvérisé. Un arc pouvait ainsi être formé à l'intérieur et être réglé par des moyens convenables.

L'année suivante, Faure fit breveter un fourneau pour la réduction du platine et du potassium, mais quoique le système projeté parût exécutable, il ne fut pas mis en œuvre pratiquement.

Il y a maintenant, en voie d'installation, de grandes usines à Lorkport, N. Y, et à Hamelingen, près Brême (Allemagne), destinées à produire de l'aluminium, du magnésium et des métaux du même genre, par les procédés de fusion électrique.

Nous avons parlé succinctement de ce mode de réduction pour l'instant, mais nous nous proposons d'y revenir avec plus de détails lorsque nous traiterons de la production des alliages d'aluminium pour laquelle il est surtout employé actuellement.

Méthode française pour produire l'aluminium.

Le procédé actuellement employé de diverses manières en France est, ou plutôt a été jusqu'à ces dernières années, le seul qui ait suffisamment répondu aux besoins du commerce pour mériter le titre d'industriel.

La description suivante des méthodes en vogue à Salindres vient d'une autorité notable française.

Le procédé diffère de celui qui avait été d'abord employé industriellement en ce que le double chlorure d'aluminium et de sodium est remplacé par le simple chlorure AL^2CL^6, quoiqu'il soit très hygroscopique, et qu'en devenant humide, il s'oxyde en AL^2O^3.

La matière qu'on emploie principalement à Salindres est la bauxite et voici brièvement les diverses phases du procédé :

(1) Préparation de l'aluminate de soude et solution de ce sel pour séparer l'oxyde de fer contenu dans le minerai.

(2) Préparation de AL^2O^3 en le précipitant de la solution sodique avec CO^2.

(3) Préparation du mélange composé de AL^2O^3, de charbon et de sel; séchage et traitement par le chlore pour obtenir le double chlorure.

(4) Traitement du double chlorure avec le sodium pour obtenir l'aluminium métallique.

L'aluminate de soude $AL^2O^3.3(NaO)$ est produit en calcinant un mélange de bauxite (AL^2O^3 et sesqui-oxyde de fer) et de carbonate de soude, puis en faisant dissoudre et séparant par filtration l'aluminate soluble du sesqui-oxyde de fer. On précipite alors l'alumine de la solution sodique au moyen de CO^2, ainsi :

$$AL^2O^3.\,3(Na^2O) + 3\ CO^2 + 3\ H^2O = AL^2O^3.\ 3\ H^2O + 3\,(Na^2CO^3).$$

La formation du chlorure double par l'action du chlore sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel, s'exprime ainsi :

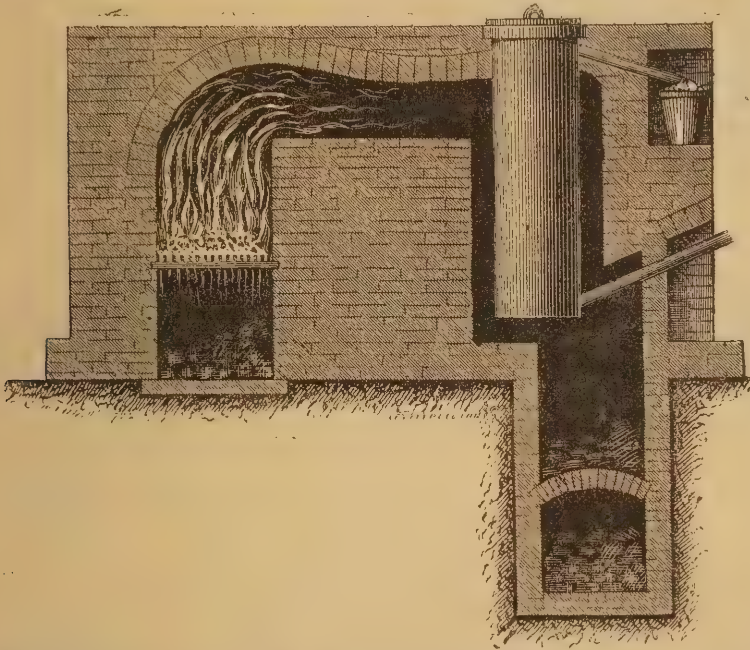
$$AL^2O^3 + 3C + 2\,NaCL + 6CL = AL^2CL^6.\ 2\,NaCL + 3\,CO.$$

Finalement, la réduction du chlorure double par le sodium est :

$$AL^2CL^6.\ 2\,NaCL + 6\ Na = 2\ AL + 8\ NaCL.$$

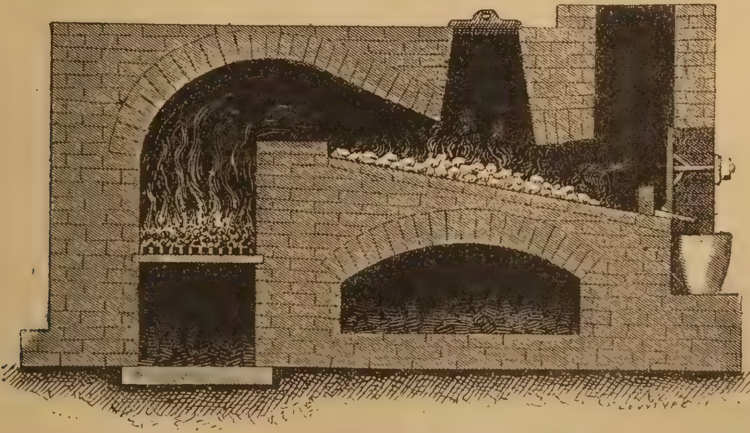
Les deux figures montrent la disposition générale des fourneaux employés; et cela, avec une clarté suffisante pour dispenser de toute description particulière.

La première représente le fourneau pour la production du chlorure double. Cette opération s'effectue après que les ingrédients sont placés dans le cylindre vertical et que le



gaz est introduit d'en bas dans l'intérieur. Le chlorure se condense dans le récipient qui se trouve à droite.

La seconde figure montre le fourneau pour la réduction du chlorure double; ici on se sert de la cryolithe comme fondant pour protéger la surface du métal fondu.



On éprouva d'abord, dans la fabrication de l'aluminium, beaucoup de difficulté à trouver un fondant dont la densité fût assez basse et qui, en même temps, ne contînt pas de fer.

Mais la cryolithe paraît répondre parfaitement à ce desideratum, et elle produit en bas un laitier très fusible au-dessous duquel s'amasse le métal.

Les proportions des constituants pour la charge dans le fourneau représenté sont :

Chlorure double	100	kilogrammes.
Cryolithe	45	—
Sodium	35	—

On pulvérise et l'on mélange le chlorure double et la cryolithe, et puis on les partage en quatre parties. Le sodium est divisé en trois parties et mis dans l'intérieur, de façon à avoir sous lui, dans le centre du fourneau, une couche de chlorure double et de cryolithe, et ainsi de suite, en couches successives, le mélange de cryolithe se trouvant au sommet.

Dès que la chaleur est appliquée, la première coulée se compose de laitier fondu, puis d'aluminium, et enfin de cendre grise contenant de petites portions de métal.

Propriétés de l'aluminium.

L'aluminium est un métal blanc comme l'argent, classé par de nombreux caractères entre le zinc et l'étain. Son poids atomique est de 27.4 et 27.5, et il a une densité de 2.5 à 2.67 lorsqu'il est martelé. Deville a constaté que sa conductibilité électrique était quatre fois celle du fer.

Les résistances spécifiques suivantes d'un fil, d'un mètre de long et d'un millimètre de diamètre, données en ohms, sont le résultat des expériences du docteur Matthiesen :

Aluminium	0,03751
Fer recuit	0,12510
Or recuit	0,02650
Argent recuit	0,01937

L'aluminium est légèrement magnétique et très bon conducteur de la chaleur. Son point de fusion est un peu plus élevé que celui du zinc et il passe pour ne pas se vaporiser dans le haut fourneau. Quoique entrant en ébullition très rapidement, de fines particules peuvent être mécaniquement enlevées de dessus sa surface; c'est sur ce fait qu'est basé un des modes de séparation déjà mentionné.

Sa chaleur spécifique est diversement fixée à :

0,2145	Regnault,
0,2020	Kopp,
0,2183	Margottet.

Lorsqu'il est fondu, l'oxygène s'unit avec lui facilement en produisant $Al^{2\prime}O^{3\prime}$, de sorte que, dans la fonte, il faut tenir le métal couvert de charbon ou de cryolithe fortement calcinée, pour absorber l'oxyde qui pourrait se former, et protéger en même temps la surface. Il remplit bien les moules, et, lorsqu'on a pris les soins convenables, donne de bonnes fontes dans des moules de fer ou de sable. Toutefois, s'il absorbe de l'oxygène ou se trouve allié avec des traces de silice, il devient gris et cassant. Pour cette raison, on revêt l'intérieur des creusets employés de charbon ou de cryolithe calcinée. Les propriétés remarquables du métal de résister aux actions corrosives sont presque détruites s'il est contaminé pendant sa fabrication ou sa manipulation consécutive.

On peut facilement polir et finir l'aluminium comme l'argent dans une solution de potasse caustique. Il n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammoniaque ou l'acide nitrique, excepté à la température d'ébullition; il est insensible à l'action des acides végétaux. Les solutions de sulfates et de nitrates ne l'endommagent pas, et l'on peut s'en servir dans les solutions d'argenture ou de dorure galvaniques.

L'acide hydrochlorique est le vrai dissolvant de l'aluminium.

La principale difficulté qui a empêché l'emploi de ce métal est naturellement son prix de revient, et puis une ignorance générale de ses propriétés et de la manière de l'utiliser. On s'en sert cependant pour un grand nombre d'instruments d'optique et de mathématiques, pour la joaillerie et des articles de fantaisie qui demandent la résistance combinée avec la légèreté.

On a dit beaucoup de choses intéressantes sur le résultat commercial qu'aurait l'aluminium s'il pouvait tenir la place du fer, vu qu'il a une résistance presque égale à celle du fer doux et que sa densité est de 2.6 en regard de celle du fer, qui est de 7.2. On voit aisément que les changements que produirait dans l'art de l'ingénieur l'introduction de ce métal seraient incomparables dans l'histoire du monde.

On a proposé plusieurs fois en Europe d'employer ce métal remarquable pour les monnaies, à cause de ses deux propriétés convenables à cet objet : son excessive légèreté et son peu de facilité à se ternir. Mais la difficulté qui a fait renoncer probablement à cette application est celle de le refondre sans perte provenant de l'oxydation, car il faut se rappeler que lorsqu'il est converti de nouveau en alumine, il a beaucoup moins de valeur que le minerai d'où il est extrait par une longue et coûteuse opération.

On peut augmenter considérablement la résistance extensible de l'aluminium par son martelage à froid, et sa ductilité permet facilement de le réduire, sous le marteau, en feuilles excessivement minces. La ténacité des barres d'aluminium fondu d'un neuvième à un sixième de pouce carré de section serait, d'après le *Berg and Hüttenmann Zeitung*, de 13,500 livres, et du même martelé à froid de 25,100 livres par pouce carré. Peaton donne dans le *Marine Engineering* une résistance extensible de huit tonnes par pouce carré et constate que la ténacité du métal, après avoir été traité comme ci-dessus, peut être accrue de sept tonnes (métal fondu), à environ douze par pouce carré.

Méthodes pour souder l'aluminium.

La grande difficulté d'unir deux morceaux de ce métal par la soudure a été un grand empêchement à son emploi, même dans les cas où son prix élevé n'était pas une objection décisive. Ce qui paraît déranger l'opération, c'est que lorsqu'on chauffe l'aluminium pour la soudure, il se produit à sa surface une fine pellicule d'alumine qui s'oppose complètement à l'union de la matière servant à souder et du métal. Le fait se passe de même avec les alliages d'aluminium. Cependant, en y mettant un soin particulier, on peut unir des morceaux du métal par les procédés suivants, dont certains sont impraticables sur une grande échelle à cause du prix des ingrédients nécessaires.

L'une des premières soudures employées se composait de deux parties d'aluminium et d'une partie d'argent. Elle coulait difficilement et formait une union un peu cassante. Les mélanges suivants, composés d'étain et de bismuth, ont été employés et, dit-on, avec succès :

Étain	85 à 95 pour 100, par poids.
Bismuth	15 à 5 —

Pour une soudure tendre, le mélange change et devient :

Étain	99 parties.
Bismuth	1 —

auquel on ajoute une partie de AL lorsqu'on veut avoir une soudure plus résistante. Les proportions données ci-dessus peuvent être modifiées :

Pour soudure tendre, en	90 parties d'étain. 10 — de bismuth.
Et pour soudure forte, en	90 parties d'étain. 5 — de bismuth. 5 — d'aluminium.

Dans tous les cas, il faut mélanger les constituants et les fondre en barres. On commence par chauffer modérément les pièces préalablement bien nettoyées, et l'on applique ensuite la soudure avec le fer à souder, en se servant de vaseline ou de paraffine comme fondant.

En 1859, alors que la difficulté de réunir deux pièces du métal avait découragé les expérimentateurs, Mourey imagina le procédé suivant dont les résultats furent proclamés parfaits. Il donna par ordre cinq mélanges, dont le plus faible était mis le premier :

	Zinc.	Aluminium.
I.	80 parties.	20 parties.
II	85 —	15 —
III.	88 —	12 —
IV.	92 —	8 —
V.	94 —	6 —

On commence par fondre le dernier métal en proportion convenable dans un creuset de graphite, puis on y ajoute doucement le zinc en remuant constamment. On met de petits morceaux de lard ou de graisse sur la soudure fondue pour prévenir l'oxydation du zinc qui produirait la fragilité de la matière. Après avoir préparé les surfaces à réunir en faisant fondre sur elles de la soudure qui, dans le tableau ci-dessus, est faible par rapport à celle qu'on emploiera finalement, et les avoir soigneusement nettoyées et aplanies, on lie ensemble les articles et on les chauffe fortement sur une lampe à alcool. Alors on applique la soudure avec un outil qu'on appelle improprement fer à souder d'aluminium. Pour faciliter la fluidité et l'adhésion de la soudure, on emploie un mélange composé de trois parties de baume de copahu et d'une partie de térébenthine de Venise, avec quelques gouttes d'un acide végétal dont on se sert comme un fondant dans lequel on trempe purement la soudure. Il faut avoir bien soin, lorsqu'on fait chauffer, de ne pas oxyder le zinc.

En 1886, M. Bourbouze, de Paris, a proposé le procédé suivant de soudure. Il consiste à faire subir, aux parties des différentes pièces que l'on veut réunir, l'opération ordinaire de l'étamage. Seulement, au lieu d'employer l'étain pur, on doit faire cette opération avec des alliages tels que : étain et zinc, ou bien étain, bismuth et aluminium, etc. On arrive à de bons résultats avec tous ces alliages, mais ceux auxquels on doit donner la préférence sont ceux d'étain et d'aluminium. Ils devront être préparés en différentes proportions suivant le travail que l'on devra faire subir aux pièces à souder. Pour celles qui devront être façonnées après soudure, on devra prendre un alliage composé de 45 parties d'étain et de 10 d'aluminium. Ce dernier est suffisamment malléable pour résister au martelage.

Les pièces ainsi soudées peuvent être emmandrinées et tournées. Celles qui n'auraient à subir aucun travail après le soudage peuvent, quel que soit le métal à souder à l'aluminium, être solidement réunies avec la soudure tendre d'étain contenant moins d'aluminium. Cette dernière soudure peut être appliquée avec un fer à souder, en opérant comme on le fait pour souder le fer-blanc ou bien encore dans une flamme.

L'une comme l'autre de ces soudures n'exigent aucune préparation préalable des pièces ; il suffit d'appliquer la soudure, de l'étendre à l'aide du fer à souder sur les parties qui devront être réunies.

Quand on veut souder certains métaux avec l'aluminium, il est bon d'étamer la partie à souder du métal avec l'étain pur. Il suffit alors d'appliquer sur cette partie l'aluminium étamé avec l'alliage et de terminer l'opération de la manière ordinaire.

Alliages d'aluminium.

Les alliages d'aluminium forment un sujet qui sera incontestablement du plus grand intérêt pour les ingénieurs futurs. Ces alliages sont très nombreux, et la liste des ingrédients avec leurs proportions pour produire des alliages utiles est très étendue. En thèse

générale, on peut dire que l'aluminium améliore les qualités de tout métal auquel on l'ajoute en petite quantité. Il augmente la résistance et l'éclat des métaux tendres et rend les autres moins susceptibles de corrosion. Il s'allie avec presque tous les métaux utiles ou précieux. Lorsqu'il est allié au fer, il ne peut en être entièrement séparé sous forme métallique; du fer contenant plus de 7 ou 8 pour 100 d'aluminium devient cassant et cristallise en longues aiguilles.

L'aluminium allié avec une petite quantité pour 100 d'argent perd beaucoup de sa malléabilité; mais avec 5 pour 100 de ce métal, il peut être bien travaillé et prend un poli beaucoup plus beau que l'argent pur. Avec 3 pour 100, il convient parfaitement pour les instruments de physique, car il est plus dur et plus blanc que le métal pur et n'est pas terni, même par l'hydrogène sulfuré.

Allié à de petites quantités d'argent, on s'en servirait avantageusement pour les fléaux de balance, et son emploi dans ce but devient assez fréquent aujourd'hui. L'alliage contenant 5 pour 100 d'argent a été souvent recommandé pour monnaies divisionnaires, parce qu'il est dur, brillant et conserve son éclat dans le maniement.

Les alliages d'étain et d'aluminium ont été sans importance jusqu'à l'époque toute récente où M. Bourbouze en a fait connaître un de grande valeur qui est la conséquence de ses recherches sur la soudure. Un premier alliage composé de 100 parties d'aluminium et de 20 parties d'étain donnait déjà des résultats très fructueux, au point de vue industriel; M. Bourbouze l'avait fait connaître avec tous ses détails dans une note adressée le 25 juillet 1884, à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, à Paris, mais il en a fait un nouveau dont la composition est de 10 parties d'étain et de 100 parties d'aluminium.

Plus blanc que l'aluminium, ce nouveau métal a une densité de 2.85, peu supérieure à celle du métal pur; il peut, aussi bien que l'aluminium servir à la construction de tous les instruments qui exigent une grande légèreté. Son inaltérabilité à la plupart des agents est supérieure à celle de l'aluminium, comme aussi la facilité de son travail. Enfin il est possible de le souder aussi facilement que le laiton sans aucune préparation spéciale. Divers instruments sont actuellement construits avec cet alliage, qui est déjà d'une fabrication courante et appliqué pour divers appareils d'optique, de géodésie et de physique.

L'alliage le plus intéressant avec le zinc contient 3 pour 100 d'aluminium. Il est plus dur que le métal et le plus brillant de tous ceux qui ont été énumérés.

La présence du bismuth, comme on devait s'y attendre, rend l'alliage cassant.

97 pour 100 d'or et 3 pour 100 d'aluminium donnent à l'or une plus belle couleur, et le dernier métal ne perd rien de sa ductilité ou malléabilité.

D'après la courte esquisse qu'on vient de donner des alliages, on a pu remarquer que l'introduction de petites quantités de métaux étrangers dans l'aluminium augmente son éclat et sa dureté sans altérer beaucoup ses autres propriétés; tandis que celles des autres métaux sont presque invariablement accrues par l'addition de petites quantités d'aluminium.

Les alliages les plus importants et que nous avons maintenant à considérer sont les alliages avec le cuivre. Ils forment une série remarquable dans laquelle celui de 10 pour 100 d'aluminium et 90 pour 100 de cuivre est le plus marquant.

C'est en 1856 que Joh Percy découvrit ce composé, dont les merveilleuses propriétés furent bientôt reconnues en partie. Il reçut le nom de bronze d'aluminium qui a été ensuite donné aux autres compositions contenant divers percentages de cuivre.

La première mention des excellentes qualités de ce bronze fut faite dans les *Comptes Rendus*, où il fut constaté que son application pour des cylindres avait donné de bien meilleurs résultats que le bronze ordinaire.

Il ne fut produit en quantités appréciables que vers 1867. Si l'on observe les différents alliages avec le cuivre, on remarque que leurs propriétés changent graduellement à mesure que croît la proportion de cuivre. L'aluminium peut contenir 10 pour 100 de cuivre et conserver encore sa malléabilité; mais, au-dessus de 10 pour 100, il devient

cassant et conserve sa couleur blanche jusqu'à près de 80 pour 100. L'alliage à 85 pour 100 est cassant, et possède une couleur jaune ; il est probable que le changement de teinte s'opère à 82 pour 100 environ.

Le bronze d'aluminium à 10 pour 100 est de couleur d'or foncé et son poids spécifique est de 7.7 ; on peut le forger, le travailler à la chaleur rouge, et le marteler sans déchirure jusqu'à son refroidissement.

Lorsqu'on le produit en mélangeant simplement les ingrédients, il est cassant et n'acquiert ses qualités supérieures que lorsqu'il a été fondu plusieurs fois. Après deux ou trois fusions, il atteint un maximum et, à ce point, on peut le fondre plusieurs fois sans qu'il éprouve un changement sensible. Comme il se refroidit rapidement, il faut prendre dans les grands moulages des précautions pour éviter les déchirures et employer pour cela de nombreux évents et une forte masselotte. Le bronze à 10 pour 100 entre en fusion à peu près à la température de l'airain contenant 33 pour 100 de zinc, et celui à 5 pour 100 fond à une température un peu plus élevée. Le premier doit être coulé aussi froid que possible pour produire des moulages façonnés et rester couvert avec du charbon, jusqu'au moment de la coulée. Il faut mettre beaucoup de soins dans la préparation des *montures*, afin que le métal soit exempt d'impuretés; on l'obtiendra convenablement dépourvu de laitier et autres impuretés, si on le verse dans le moule par la méthode suivante : on fixe un pot supplémentaire ou creuset, percé d'un trou au fond, sur l'ouverture du moule qui reçoit le métal. Ce trou est d'abord tamponné avec un charbon ou baguette de fer chauffé au rouge, et le pot est rempli de métal fondu avant que le tampon soit retiré. Cela permet à l'oxyde et au laitier de monter à la surface et de ne laisser entrer que le métal pur dans le moule. Cela empêche aussi l'oxydation que subirait un courant de métal si on le versait à travers l'air directement dans le moule, comme on le fait souvent.

Le retrait du bronze à 10 pour 100 dans le moulage est d'environ 15 pour 100 plus fort que celui du bronze ordinaire.

Le bronze d'aluminium se forge comme le meilleur fer de Suède, mais à une température beaucoup plus basse. Il se travaille bien au rouge cerise ; si cette température est dépassée de beaucoup, le métal devient *rouverin* et s'écrase facilement. La température pour le laminage est celle du rouge vif, et, fait assez curieux, c'est que, si l'on forgeait le métal à la température à laquelle on le lamine, il se briserait en morceaux. Si on laisse trop monter la chaleur du moufle ordinaire dans lequel il est chauffé, le bronze souvent tombe au dehors de son propre poids. Lorsqu'il est dans les cylindres, il se comporte tout à fait comme le métal jaune de Muntz. Comme il perd sa chaleur plus rapidement que le cuivre ou le fer, il faut souvent l'écrouir entre des laminoirs.

Les exemples suivants de laminage ont été donnés par la *Cowles Electric Smelting and Aluminium Company* : un lingot de bronze à 10 pour 100, d'environ 18″ × 1 1/4″ × 1 1/4″ fut réduit dans un train belge par le laminage à une tige d'un quart de pouce, du coup écroui. Le bronze à 5 pour 100 est plus dur à laminer chaud que celui à 10 pour 100, mais dans le laminage à froid, c'est justement l'inverse ; un morceau de blindage à 5 pour 100, de huit pouces de largeur, a été réduit au numéro huit de la jauge étant laminé à froid et écroui ; tandis que la feuille à 10 pour 100 ne pourrait l'être au plus qu'à la moitié. La meilleure manière de préparer les lingots pour le laminage est de les couler dans des moules en fer préalablement enduits d'un mélange de plombagine, de terre de pipe et de saindoux. Le métal refroidit très vite et l'on peut obtenir des moulages très fins, car cela dépend surtout de la rapidité du coulage. En procédant avec soin, on arrive facilement à tréfiler des bronzes à 5 et à 10 pour 100. Cependant, il vaut mieux commencer par laminer en baguettes d'un quart de pouce pour le 5 pour 100 et d'un diamètre moindre pour le 10 et puis de les recuire. Le métal ainsi préparé est beaucoup plus tenace et moins sujet à casser dans l'étirage. Les matrices doivent être très dures, autrement elles peuvent être coupées par un fil ordinaire et surtout par des fils plus fins. La vitesse des poulies d'étirage doit être moindre que pour le fer, le bronze, le cuivre, l'argent allemand ou l'acier doux, et il faut la diminuer plus graduellement.

On a fait de nombreux essais pour déterminer la ténacité des bronzes d'aluminium en général et voici quelques résultats donnés par différents auteurs et expérimentateurs :

Rankine (*Constructions maritimes*)	73,000	livres par pouce carré.
Anderson	75,000	—
Seatins (*Génie maritime*)	64,000 à 80,000	—

Les résultats suivants ont été obtenus aux usines de fer de South-Boston avec des pièces d'alliages de la *Cowles Company*, février 1886 :

Nom.		Résistance à la traction.	Limite d'élasticité.	Allongement pour cent.
B. AL..	10 pour 100.	91,463 livres par pouce carré.	»	1 1/2
—	10 —	92,441 —	59,815	2 1/2
—	10 —	96,434 —	85,054	1
—	9 —	77,062 —	51,774	9
—	9 —	71,698 —	44,025	9
—	8 1/2 —	72,019 —	»	28 1/2
—	7 1/2 —	60,716 —	45,537	»

La longueur des pièces ci-dessus entre épaulements était de six pouces; on ne donnait pas le diamètre.

Les essais suivants furent faits à la *Washington Navy Yard* de pièces de près d'un demi-pouce de diamètre et de deux pouces entre épaulements :

Nom.		Résistance à la traction.	Limite d'élasticité.	Allongement pour cent.
B. AL....	10 pour 100.	114,514 livres par pouce carré.	»	0,45
—	10 —	95,366 —	69,749	0,05
—	10 —	109,823 —	79,894	0,05

On obtint les résultats suivants avec des échantillons de 0.564 pouce de diamètre et quatre pouces entre épaulements, essayés au *Watertown Arsenal :*

Nom.		Résistance à la traction.	Limite d'élasticité.	Allongement pour cent.
B. AL...	9 pour 100.	71,800 livres par pouce carré.	»	8,25
—	8 —	57,920 —	»	12,25

On produit un certain nombre d'alliages remarquables et avantageux en mélangeant des bronzes d'aluminium avec du nickel en diverses proportions. On dit que ces compositions sont très ductiles et ont une ténacité de 75,000 à plus de 100,000 livres par pouce carré, avec environ 30 pour 100 d'allongement. Les essais faits par Kirkaldy sur les alliages de semblable nature produits par la *Webster Crown Metal Company* (Angleterre) ont donné des résultats compris entre 82,000 et un peu plus de 100,000.

L'addition d'une petite quantité pour cent d'aluminium au bronze ordinaire augmente considérablement sa ténacité et sa résistance à la corrosion. Les alliages contenant du cuivre, du zinc et AL dans les limites suivantes :

Cu	67 à 71	pour 100.
Zn	27 1/2 à 30	—
Al	1 1/4 à 3	—

et combinés en différentes proportions, donnent des résistances à la traction de 30,000 à plus de 65,000 livres par pouce carré. Des alliages avec beaucoup moins de cuivre et

plus de zinc — 55.8 pour 100 de cuivre et 42 à 43 pour 100 de zinc — approchent davantage de 70,000 livres, et un échantillon composé de :

67,4 pour 100	....	Cu
26,8 —	....	Zn
5,8 —	....	Al

s'est brisé à plus de 95,000 livres de résistance par pouce carré.

Il faut citer ici un accident arrivé à la manufacture des timbres-poste de Paris, pour montrer quelques propriétés particulières du bronze d'aluminium. On avait eu beaucoup de peine à se procurer un plateau qui devait être mis au-dessous des aiguilles d'une machine servant à perforer les feuilles de timbres-poste. A chaque coup, les aiguilles passaient à travers les trous dans le plateau, et, comme il y avait 300 aiguilles opérant des courses rapides, on avait 180,000,000 de trous faits par jour. Dans ces conditions, les plateauxde bronze étaient usés dans la journée, et même ceux d'acier se trouvaient rapidement détruits. On leur substitua un plateau de bronze d'aluminium, qui dura des mois sans être renouvelé.

Les expériences de Strange montrent que la dureté du bronze AL est quarante fois supérieure à celle de l'airain, et huit fois à celle du bronze ordinaire.

D'après l'observation de Guettier, ce bronze aurait une résistance à la traction de 5,328 kilogrammes par centimètre carré, alors que le bronze commun d'ordonnance (Woolwich) n'en aurait qu'une de 2,555 kilogrammes par centimètre carré.

Il est évident, d'après les propriétés remarquables des bronzes et alliages que l'on vient de décrire, que leur application serait presque illimitée s'ils pouvaient lutter actuellement, par leur prix, avec le bronze ordinaire. On pourrait s'en servir non seulement dans tous les cas où le bronze est employé, mais encore souvent au lieu du fer et de l'acier. Passant par-dessus les nombreuses applications pour ne s'arrêter qu'aux articles d'usage journalier, on peut faire remarquer que le bronze d'aluminium a une ténacité et un allongement qui rempliraient facilement les conditions voulues pour l'acier forgé des canons employé par les gouvernements anglais et allemand, qui a une résistance à la traction d'environ 70,000 livres et 15 pour 100 d'allongement. On pourrait faire lesdits canons doués d'une égale résistance en beaucoup moins de temps et à meilleur marché en employant le bronze à 10 pour 100.

On a essayé un alliage produit par la *Webster Company* pour les lames d'hélice, sur un vaisseau dont le fond était exposé à l'action destructive des eaux des rivières et des mers des tropiques; elles fonctionnèrent quelque temps et l'on ne remarqua aucune détérioration appréciable provenant de l'action galvanique ou corrosive.

Les alliages d'aluminium semblent convenir parfaitement pour tous les organes de machines exposés au frottement; on a employé un composé particulier, fait par la *Webster Company* pour des brides d'excentrique d'un bateau à vapeur, et les praticiens en ont fait les plus grands éloges. Les bronzes *Cowles* ont aussi été appliqués avec succès pour les coussinets supportant de grandes vitesses dans les dynamos.

Les différents alliages paraissent être excellents pour divers articles de ménage. La couleur dorée du bronze 5 pour 100 est ornementale, et la résistance du produit à l'oxydation est supérieure à celle des matières généralement employées. Pour les ustensiles de cuisine et même pour les garnitures de table, ces alliages sont incomparables pour leur couleur et leur durée. On peut imiter parfaitement l'or et l'argent sans avoir les inconvénients du cuivre doré ou argenté. La *Webster Company* produit un *métal blanc*, ressemblant complètement à l'argent par l'éclat et la couleur, avec lequel on a fait des couverts et de la vaisselle qui n'avaient nullement changé après sept mois de service journalier, tenus sans soins particuliers et continuellement exposés à l'air.

Mais une grande difficulté empêche l'emploi de ces bronzes pour les petits objets fabriqués : c'est celle de la soudure. Il n'existe actuellement aucune méthode simple et bon marché de souder les bronzes AL avec de la soudure ou d'une manière autogène.

Cependant, on peut unir des pièces ensemble avec les soudures suivantes des joailliers :

Soudure dure pour bronze à 10 pour 100......	Or.........	88,88	pour 100.
	Argent......	4,68	—
	Cuivre......	6,44	—
		100,00	

Soudure moyenne pour bronze à 10 pour 100...	Or.........	54,40	pour 100.
	Argent......	27,60	—
	Cuivre......	18,00	—
		100,00	

On fait, en général, la soudure tendre pour bronzes AL, en ajoutant du bronze aux ingrédients déjà donnés, ainsi :

Bronze..	14,30	pour 100.
Or..	14,30	—
Argent..	57,10	—
Cuivre..	14,30	—
	100,00	

Le bronze est composé de cuivre, 70 pour 100, et d'étain, 30 pour 100.

Fabrication des bronzes d'aluminium.

On a fabriqué souvent de ces bronzes en masses suffisantes pour essais, en mélangeant le cuivre et l'aluminium en proportions convenables; mais une telle méthode n'aura jamais un succès commercial, à cause des prix actuels des ingrédients employés. La voie la plus économique paraît être de faire les alliages mêmes en premier produit et de réduire l'alumine en présence du cuivre.

Voici, en résumé, le procédé de H. Niewerth, de Hanovre : on mélange du ferro-silicium et du fluorure d'aluminium en proportions convenables et l'on soumet à une chaleur rouge qui décompose les corps en fluorure volatil de silice, en fer et en aluminium, ce dernier formant un alliage avec le fer. On fait fondre ensuite cet alliage avec du cuivre qui, ayant une plus grande affinité que le fer pour l'aluminium, s'unit avec celui-ci pour produire le bronze. La masse une fois refroidie et brisée, on peut séparer le fer sans beaucoup de difficulté.

On emploie aussi la cryolithe ou chlorure AL au lieu du fluorure. Avec le chlorure, on produit du chlorure siliceux.

Nous allons maintenant considérer une nouvelle méthode pour produire le bronze AL, déjà mentionnée brièvement, que nous pourrons décrire dans tous ses détails, grâce à l'obligeance des fabricants.

Le fourneau, employé par la « Cowles Electric Smelting and Aluminium Company », consiste en une caisse rectangulaire, oblongue, en briques réfractaires, de 30 centimètres de large, 1 mèt. 50 de long et 37 centimètres de profondeur. A ses deux extrémités sont des ouvertures qui permettent l'entrée de deux immenses électrodes, qui sont en réalité des charbons de lumière électrique de 7.6 centimètres de diamètre et de 75 centimètres de longueur. Ces électrodes sont enfermés en partie dans des tubes dont les extrémités traversent des stuffing-boxes pour empêcher l'air et permettre, en même temps, leur ajustement.

Pour protéger les parois du four contre la chaleur intense, on les revêt de charbon finement pulvérisé qui, après avoir été lavé dans du lait de chaux, conserve sa non-conductivité, même après que ses particules ont été partiellement converties en graphite. Alors, on garnit le fond du fourneau d'une couche de 5 à 7 centimètres de ce charbon

préparé et l'on établit contre ses parois, au moyen d'un cadre en fer, une épaisseur de 5 centimètres de ce même charbon.

On met auprès des électrodes, à 30 centimètres de chaque extrémité du fourneau, la charge consistant en 11 à 12 kilogrammes de corindon, 5 à 6 kilogrammes de charbon, et 23 à 24 kilogrammes de cuivre granulé. On répand ensuite une couche de charbon de bois grossièrement concassé sur la charge et l'on retire le cadre en fer. Le charbon de bois mis au-dessus permet le dégagement de l'oxyde de carbone formé pendant l'opération. On place le couvercle en fer doublé de briques réfractaires, et on le lute avec de l'argile pour empêcher l'entrée de l'air.

La charge est maintenant préparée et le fourneau est prêt à être mis en communication avec une immense dynamo Brush capable de produire une force électrique de quatre-vingt-dix chevaux. Dans le circuit entre la dynamo et le fourneau se trouve un ampermètre, pouvant enregistrer de 50 à 20,000 ampéres du courant, qui est surveillé par une forte boîte de résistance, parce que les électrodes peuvent être d'abord trop rapprochés pour qu'il soit prudent de mettre en action la dynamo. En consultant l'ampermètre et déplaçant les électrodes, on peut mettre graduellement la boîte de résistance hors du circuit, sans produire un *circuit court* au commencement de l'opération. Au bout de dix minutes, après que le cuivre près des électrodes a été fondu, on met lentement ceux-ci en dehors jusqu'à ce que le courant soit devenu constant. Il est maintenant augmenté de 1300 ampères et de 50 volts. L'oxyde de carbone commence à s'échapper des orifices du sommet du four et brûle en blancs panaches de flamme. En réglant la distance entre les électrodes, le courant est maintenu constant environ cinq heures, et toutes les parties de la charge sont apportées dans la zone de réduction.

Lorsque l'opération est complète, on met une bobine de résistance dans la boîte et le courant est dirigé dans un autre fourneau chargé de la même manière. Le produit est un alliage de cuivre contenant 15 à 30 pour 100 d'aluminium et montrant à la cassure une superbe couleur d'argent. Le cuivre ne joue aucun rôle dans la réduction; il est seulement employé pour absorber l'aluminium, qui se convertirait autrement en carbure.

On fait fondre cet alliage dans un fourneau à creuset ordinaire et on le coule en lingots qui, après avoir été analysés, sont refondus et suffisamment additionnés de cuivre pour produire les bronzes au titre demandé.

Deux coulées du fourneau décrit produisent environ 45 kilogrammes, contenant environ 15 pour 100 d'aluminium. D'après ces données, on estime que le métal pur pourra être produit, en ses alliages, à 80 centimes la livre (453 grammes) dans une grande usine actuellement en construction.

Il est évident qu'une grande fonderie électrique n'a pas besoin d'être restreinte à la production de l'aluminium et de ses bronzes, et qu'on peut y réduire du bois, du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, du chrome et du titanium, en variant les détails de l'opération.

La production de l'aluminium pur métallique attend encore des procédés nécessaires pour devenir économique; mais une solution complète du problème de la fusion par l'électricité permettra sans aucun doute à ce métal de paraître sur le marché à un prix qui lui assurera une application presque universelle.

Recherches expérimentales.

Nous allons décrire des expériences que nous avons faites avec des échantillons de bronzes d'aluminium obligeamment fournis par la « Cowles Electric Smelting and Aluminium Company. » Comme le temps que nous allons consacrer à cette description doit être nécessairemennt restreint à cause de celui que nous avons dépensé dans les précédents chapitres, nous ne présentons pas notre travail comme concluant sous le rapport des détails, mais nous pensons qu'il montrera suffisamment la direction dans laquelle les recherches expérimentales pourront être poursuivies pour avoir de la valeur et de

l'intérêt. Ces expériences feront voir que, dans certaines applications, les bronzes donnent des résultats auxquels on était loin de s'attendre.

L'extérieur du lingot employé avait une couleur d'or brouillé; l'intérieur était d'une couleur plus brillante, semblable à celle des monnaies neuves d'or. Après avoir fixé les pièces sur la table d'une planeuse, elles furent coupées pour des essais de tension et de torsion. La superficie était naturellement plus dure que l'intérieur, mais n'était couverte que d'une pellicule très mince. Le centre du lingot montrait à la surface supérieure comme de mauvaises fentes dues au refroidissement; mais lorsqu'on eut enlevé cette partie, on s'aperçut que ces défauts étaient tout à fait superficiels. On coupa très facilement le bronze, et les copeaux se détachèrent aisément et vite. Sous ce rapport, il se travaille mieux que le bronze de dureté égale, et l'outil laisse une surface d'un poli et d'un éclat remarquables.

On eut un exemple de ténacité du bronze lorsque, le tranchant étant arrivé à la fin de sa course, il fut nécessaire de rompre le spécimen d'essai qui tenait à la pièce principale de métal par une rondelle d'environ $9'' \times \frac{1''}{16} \times \frac{1''}{8}$. Comme la pièce montrait beaucoup trop de ductilité pour être convenablement enlevée par l'emploi du ciseau à froid, on appliqua le tourne-à-gauche, et ce ne fut qu'après des efforts répétés en opérant un mouvement de va-et-vient qu'on put enfin la détacher. On coupa celle-ci en deux et l'on tourna les pièces de torsion titrées avec talons carrés et une portion cylindrique de 5/8 de pouce de diamètre et d'un pouce de longueur. La vitesse de la marche étant égale ou supérieure à celle qu'on emploie pour tourner le bronze, les copeaux étaient enlevés très rapidement et sans résistance. On put percer aisément un trou de trois quarts de pouce avec un forêt en bonne condition, sur un tour de petite force, en ayant soin de tenir le trou propre et d'éviter un échauffement inutile. Sous la lime, le métal se comporta comme le bronze ordinaire et n'encrassa pas l'outil d'une manière sérieuse. Toutefois, il est beaucoup plus dur à couper avec une scie à dos que le bronze commun.

En général, le bronze à 10 pour 100 se travaille mieux et plus proprement que le bronze ordinaire et prend un poli beaucoup plus beau qu'il conserve plus longtemps. Ces propriétés le rendent éminemment propre à la fabrication des instruments de physique et autres, d'autant plus qu'il prend un brillant remarquable sans avoir besoin d'être bruni.

La résistance des bronzes à la corrosion dans l'eau de mer et dans celle de mine n'est pas très certaine. Cependant, de l'eau contenant des carbonates alcalins n'attaqua pas sensiblement des échantillons essayés. Comme il sembla préférable de préparer une solution qui contiendrait les éléments nuisibles qu'on trouve ordinairement dans les eaux de mine, plutôt que d'employer ces eaux naturelles qui pouvaient n'avoir que quelques-uns des ingrédients qu'on y rencontre fréquemment, on composa la solution suivante :

$NaCl$	100 grammes.
Na^2Co^3	100 —
Fe^2Cl^6	100 —
Alun	100 —
$CaCl^2$	100 —

Ces distances furent dissoutes et étendues de manière à former un litre et neutralisées.

On prit l'eau salée au milieu de la rivière Hudson, à haute marée, parce qu'en ce moment l'influence des eaux douces supérieures se faisait le moins sentir et d'une façon réellement inappréciable.

On prépara la solution alcaline en dissolvant 500 grammes de $NaCO^3$ dans un litre d'eau. Les pièces employées étaient des bandes du métal en feuilles ayant environ cinq pouces carrés. On les battit avec soin pour détacher l'écaille ou l'oxyde formé dans le laminage, et on en enleva toutes les traces de graisse.

Les pièces de métal plongées dans la solution d'eau de mine furent rapidement attaquées et devinrent noires ou grises en montrant des taches avec des points brillants, après un ou deux jours. Les points brillants parurent non seulement sur le métal, mais encore à la surface du liquide.

Les données étaient les suivantes :

Nom.	Marque.	Poids primitif.	Second poids.	Perte.
5 pour 100.	A^2	7,999 milligrammes.	7,329 milligrammes.	0,670
7 1/2 —	B^2	9,058 —	8,076 —	0,982
10 —	C^2	9,9385 —	8,961 —	0,9775
Temps : 50 jours.	»	»	»	»

Dans les deux premiers cas ci-dessus, on courba les pièces pour les faire entrer dans un petit flacon. L'examen final montra que la partie inférieure de la courbure, reposant sur le verre, avait une brillante surface couleur cuivre, comme si les pièces avaient été en cuivre plaqué d'un bronze qui aurait été détruit. Dans cet essai, les pièces avaient toutes une couche épaisse de carbonate de cuivre partout où elles avaient été exposées à l'air. La surface du liquide était aussi couverte d'une épaisse masse verte.

Les échantillons immergés dans l'eau salée donnèrent les résultats suivants :

Nom.	Marque.	Poids primitif.	Second poids.	Perte.
5 pour 100.	A^1	9,767 milligrammes.	9,704 milligrammes.	0,063
7 1/2 —	B^1	9,658 —	9,591 —	0,067
10 —	C^1	10,227 —	10,154 —	0,073
Temps : 50 jours.	»	»	»	»

Les pièces furent mises dans un plat et arrosées de temps en temps avec de l'eau salée pour remplacer celle qui se perdait par évaporation. L'action ne fut pas aussi rapide, mais il se produisit une écume verte qui finit par se déposer sur les pièces.

Essais de tension.

Le lingot déjà décrit fut de nouveau coupé avec un burin pour obtenir une pièce d'essai de tension de la plus grande longueur possible; mais elle fut trouvée trop courte, et l'on adopta l'expédient suivant :

On prit des barres de fer forgé d'une longueur d'environ 4 pouces, avec un diamètre de 1 1/4 pouce, et ayant un élargissement d'environ 1 pouce de diamètre, étendant la voie d'environ un tiers à partir de chaque bout. On perça un trou de 7/8 de pouce à l'extrémité de chaque pièce, et un filet en V avec pas de 1/2 pouce taillé dans chacun d'eux. Les bouts de la pièce d'essai furent alors coupés d'un diamètre suffisant aux extrémités pour permettre d'y tailler un filet s'ajustant avec les mandrins en fer forgé déjà préparés. Après avoir vissé le bronze dans les mandrins et l'avoir serré de manière que toutes les parties des filets fussent en parfait contact, on mit la pièce dans une machine d'essai Riehlé de la résistance de 40,000 livres, maintenue dans des écrous perforés munis d'une bague pour empêcher l'entraînement des mandrins. A chaque extrémité de la pièce d'essai furent vissées deux vis micrométriques avec lecture jusqu'à 1/10000 de pouce, et pièces de support respectivement. Au moyen de la méthode de contact électrique, on lut facilement la tension entre 10 et 3/10000 de pouce. On eut soin de disposer l'axe de l'échantillon parfaitement parallèle à la direction de la traction pour éviter les coups de force.

Voici les données tirées de cet essai :

Diamètre du spécimen, 0.667 pouce entre filets. Longueur entre les fins pointages du centre et le fond du filet, 7.66 pouces.

	Charges en livres.	Micromètre I.		Micromètre II.
	—	—		—
	150	1.1416		1.1735
	2.000		Différence : 55	
	3.000		— 25	
	4.000	1.1463		1.1804
Série......	150	1.1407		1.1747
	4.500	1.1455		1.1817
	5.000	1.1460		1.1826
	5.500	66		35
	6.000	79		43
Série......	150	1.1412		1.1756
	6.250	1.1486		1.1849
	6.500	93		54
	6.750	1.1500		58
	7.000	10		69
	7.250	17		76
	7.500	25		89
	7.750	35		1.1908
	8.000	46		20
Série......	150	1.1478		1.1830
	8.250	1.1565		1.1940
	8.500	80		54
Série......	150	1.1478		1.1830
	8.750	1.1597		1.1981
	9.000	1.1619		1.1986
	9.250	36		1.2007
	9.500	71		40
	9.750	83		61
	10.000	1.1720		96
Série......	150	1.1549		1.1993
	10.250	1.1785		1.2123
	10.500	90		48
	10.750	1.1823		73
	11.000	58		1.2208
	11.250	1.1908		40
Série......	150	1.1681		1.2051
	12.000	1.2055		1.2370
	13.000	1.2255		1.2563
Série......	150	1.2186		1.2540

A ce point, l'extension devint si grande qu'elle indiqua qu'on avait appliqué la charge presque maximum. Pour cette raison, on enleva les vis micrométriques et l'on mesura les distances entre les marques de pointage central, avec des diviseurs et une échelle finement gradués.

CHARGES en livres.	LONGUEURS.	REMARQUES.
	pouces.	
14.000	7.7	
16.000	7.8	
18.000	7.91	
19.750	»	Cette charge tordit le filet en *fer forgé* dans l'écrou, sans endommager le bronze. On rapprocha alors les mandrins de la machine et l'on remplaça la noix et le collier par des coins plats avec sillons en V.
20.160	....	*Idem* (autre extrémité).
20.160	8.1	L'un des coins en acier se brisa horizontalement, coin d'environ $4\frac{1}{2}'' \times 2\frac{1}{2}'' \times \frac{1}{2}''$ à la plus petite extrémité.
23.160	»	L'échantillon se brisa près du filet. L'essai prit près de cinq heures, en raison des difficultés extraordinaires ci-dessus.

La pièce montrait à l'endroit de la rupture une surface très striée, la cassure avait un

bel aspect soyeux et offrait en cela particulièrement les caractères du fer forgé ou de l'acier de qualité inférieure.

Le spécimen, après fracture, donna de nombreuses preuves de grande ductilité. Un examen des résultats de l'essai démontra que la limite d'élasticité est, comme dans les alliages de cuivre en général, mal définie. On s'en aperçoit en se reportant à la courbe d'extension donnée dans une page suivante. Toutefois, la limite d'élasticité est au point où les extensions s'accroissent subitement pour des charges égales.

On a déjà signalé que la ténacité et les qualités du bronze d'aluminium s'améliorent après plusieurs fusions.

C'est ce que prouvent les résultats de quelques essais, faits par la suite, de bronze 10 pour 100, fondu une ou deux fois, ou mal refroidi lorsqu'il était en fusion, dans l'opération du moulage. Les échantillons étaient déjà moulés en formes approximatives pour l'essai et ne demandaient que d'être tournés de grosseur. Ils se trouvèrent malheureusement trop courts pour qu'on pût y appliquer les vis micrométriques permettant de mesurer l'extension avec exactitude.

Titre.	Marque.	Diamètre.	Première longueur.	Seconde longueur.
—	—	—	—	—
B. AL. 10 pour 100.	I	0,796 pouces.	2,43 pouces.	2,495 pouces.
— 10 —	II	0,617 —	2,64 —	2,74 —

Les charges de rupture et les ténacités furent :

Marque.	Charge de rupture.	Ténacité.
—	—	—
I	27,300 livres.	55,532
II	14,654 —	48,979

Chacune des pièces montra des fractures très défectueuses et parut contenir des impuretés libres ; on remarqua aussi de longs cristaux arrangés radialement près des axes des pièces. Ces défauts s'étaient évidemment produits en même temps. Par suite de cette malencontreuse préparation, les ténacités ci-dessus données ne sont pas un vrai critérium pour juger des propriétés du bronze. On fit plusieurs essais de tension avec du métal en feuilles minces, qui montra en un cas une résistance remarquable.

Ces essais furent faits sur une machine Olsen qui, en raison des petites charges demandées, est plus exacte que la grande machine déjà mentionnée. Les spécimens furent coupés presque de grandeur et façonnés ensuite à la lime. On tailla aussi les filets avec la lime et l'on fit la partie centrale de la pièce plus étroite pour éviter une rupture possible dans le mandrin.

Marque.	Longueur.	Largeur.	Épaisseur.	Ténacité.
—	—	—	—	—
Br Al. 5 pour 100.	3,764 pouces.	1,472 pouces.	0,015 pouces.	40,846
— 7 1/2 —	3,655 —	1,495 —	0,015 —	102,567
— 10 —	3,795 —	1,483 —	0,015 —	51,680

L'extension dans chaque cas ci-dessus fut d'environ :

Bronze 5 pour 100.	11.2 pour 100.
— 7 1/2 —	3.0 —
— 10 —	4.1 —

Ces résultats sont une bonne moyenne de bien d'autres qui furent obtenus lorsque ce mémoire était terminé. L'aspect et la ténacité du spécimen de 7 1/2 pour 100 indiquent qu'une erreur a été probablement commise dans la première marque, car la ténacité semble appartenir incontestablement au bronze 10 pour 100. Cependant les marques sont les mêmes que celles fournies par l'auteur.

Essais de compression.

Ces essais furent faits avec des échantillons coupés du lingot originel. Les pièces furent faites de grandeur telle à céder par la courbure. On fit les essais avec les moyens

de compression de la machine Riehlé. On essaya d'obtenir la limite élastique de compression, en employant des vis micrométriques, mais comme les pièces s'écrasaient inégalement chaque fois, cet effort fut nécessairement inutile. On enleva alors les vis micrométriques et l'on observa la courbure et la charge de rupture effective.

Nom.	Diamètre.	Courbure à	Brisure à
Al B. 10 pour 100.	0,514 pouces.	14,500 livres.	25,000 livres.
— —	0,510 —	9,600 —	18,100 —

La différence dans les charges de rupture est due au fait que la longueur de la première était de 1.845 pouces et celle de la seconde de 2.0 pouces. La brisure finale dans chaque cas se fit à l'extrémité de la pièce et de telle sorte qu'on ne put déterminer la longueur définitive. Les pièces donnaient la preuve qu'il y avait eu un dérangement considérable. On remarqua la même circonstance dans les essais de tension et de torsion.

Essais de torsion.

Ces essais furent faits sur une machine autographique de Thurston. On avait soigneusement tourné les spécimens à un diamètre de 5/8 de pouce et l'on avait ménagé un pouce de longueur entre les épaulements. On essaya trois pièces et les résultats concordèrent parfaitement. Voici la moyenne :

Diamètre.	Degré de torsion.	Limite d'élasticité.	Moment transmis.
0,626 pouces.	56°,1	4°,1	22,0 livres-pied (1).

Le moment transmis en haut à la limite d'élasticité fut de 9.2 livres-pied, et l'extension totale d'une fibre intérieure fut environ de 0.0456.

Conductibilité électrique.

On obtint la résistance électrique de deux pièces de fil de bronze A L par les méthodes ordinaires. Le fil est replié en petits cercles et isolé par du papier. La chaleur est donnée par un bain d'air. Voici les résistances actuelles obtenues à différentes températures centigrades, dans trois expériences avec le même fil. On observera que la résistance varie avec l'élévation de la température, et cela est sans doute causé par les changements moléculaires qui surviennent tant que le fil n'est pas recuit.

TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.	TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.	TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.
degrés.		degrés.		degrés.	
32	1.81	18	1.79	19	1.79
34	1.84	31	1.80	28	1.80
47	1.85	40	1.80	53	1.81
53	1.86	43,5	1.81	63	1.815
58	1.87	52	1.82	67	1.82
63	1.88	63	1.82	78	1.83
69,5	1.89	72,5	1.83	89	1.835
76	1.89	85	1.84	91	1.835
79	1.89	92	1.845	92	1.835
80	1.89	94,5	1.845	93	1.84
90	1.89	95	1.85	95	1.84
95,5	1.89	96	1.85	96	1.85
97,5	1.89	97,7	1.86	96,5	1.855

Poids du fil au-dessus de 5 pour 100.................... 3,219 grammes.
Poids du fil au-dessus de 5 pour 100, par pied............ 0,4315 —

(1) La livre-pied est la mesure qui indique le nombre de livres avoir du poids ($0^k,453$) nécessaire pour élever un corps à la hauteur d'un pied ($0^m,30$).

La longueur du fil employé était de 7.46 pieds; il donna une résistance d'environ 0.24 ohms par pied à 10°,33 centigrades.

La pièce de fil 10 pour 100 était courte et d'un grand diamètre, il parut prudent de fixer à ses extrémités de fortes pièces de fil de cuivre à faire passer aux postes de réunion auxquels il se rattachait. On fit plusieurs essais pour réunir par la soudure les fils de cuivre et de bronze, mais on ne put obtenir dans aucun cas un bon résultat. Finalement, on perça les fils de cuivre, on y inséra le fil de bronze qu'on y fixa en martelant les extrémités des fils de cuivre pour fermer les trous complètement sur le bronze.

On obtint le tableau suivant de résistances en traitant de même le fil à 5 pour 100.

TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.	TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.	TEMPÉRATURE centigrade.	RÉSISTANCE ohms.
degrés.		degrés.		degrés.	
20	0.13	22	0.13	18,25	0.14
25	0.13	24	0.13	25	0.14
32	0.13	43	0.14	32	0.14
36	0.13	63	0.14	50	0.145
43	0.13	73	0.145	59	0.15
53	0.13	84	0.15	63	0.15
60	0.13	88	0.15	72	0.15
70	0.14	90	0.15	79	0.15
77	0.14	94	0.15	82	0.15
81	0.15	95	0.15	84	0.15
85	0.15	»	»	86	0.15
90	0.15	»	»	90	0.15
93	0.15	»	»	93	0.15
95	0.15	»	»	95	0.15

La longueur de ce fil était de 4.36 pieds et pesait 7.9582 grammes par pied, donnant une résistance à températures ordinaires d'environ 0.03 ohms par pied.

La conductibilité calorifique des bronzes 5 et 10 pour 100 est très élevée et non beaucoup moindre que celle du cuivre. Les expériences qui montrèrent ces résultats furent faites avec des pièces de bronze qui, quoique non convenables, étaient les meilleures qu'on pût obtenir alors. Comme le travail fut fait sous des conditions malheureuses, les résultats obtenus n'expriment probablement que les rapports de chaque alliage avec le cuivre au point de vue de la conductibilité.

La conductibilité du bronze 5 pour 100 est presque égale à celle du cuivre employé, tandis que celle du bronze 10 pour 100 est légèrement moindre.

Essais de frottement.

Les propriétés de frottement ou d'antifrottement des bronzes d'aluminium ont été depuis longtemps si vantées dans diverses publications, qu'il y a un certain intérêt à donner les résultats suivants des essais faits sur la machine d'essai des lubrifiants de Thurston.

On tourna avec soin un manchon de bronze à 10 pour 100 pour garnir des boîtes en acier trempé placées dans le pendule de la machine ci-dessus, et qu'on fit marcher à une pression de 300 livres, avec une vitesse de 1,200 tours par minute, jusqu'à ce que les surfaces en contact fussent usées et aplanies. Pendant cette opération, on enleva parfois le pendule pour permettre de polir, avec du drap safrané, les places encore rugueuses. Le tourillon ayant été ainsi actionné tout un jour, on traita de la même manière un autre organe semblable de métal ordinaire. Lorsque les deux appareils eurent des surfaces parfaitement polies, on leur enleva avec soin leur huile avec de la benzine, on les fit refroidir et on les pesa.

L'essai consista alors à faire marcher chacun des appareils pendant 90 minutes et à noter la température du tourillon et la déviation du pendule par 5 minutes.

Les boîtes d'acier étaient coupées sur les côtés et n'étaient en contact avec la fusée qu'au sommet et à la base. Cette disposition permettait d'employer une plus grande pression et une plus libre circulation d'huile. On employa de l'huile de sperma ceti blanchie en hiver, prise comme type pour comparer les huiles envoyées pour l'essai au *Stevens Institute*.

L'examen du tableau suivant montrera exactement la manière d'être de chaque alliage essayé.

BRONZE D'ALUMINIUM, 10 POUR CENT.			MÉTAL A BOITE.		
TEMPÉRATURE centigrade.	DÉVIATION.	TEMPS.	TEMPÉRATURE centigrade.	DÉVIATION.	TEMPS.
degrés.			degrés.		
28.89	1.5	0	23.89	1.6	0
32.22	1.4	5	28.33	1.6	5
34.44	1.4	10	32.22	1.5	10
37.22	1.3	15	35.00	1.4	15
38.89	1.3	20	37.22	1.4	20
42.22	1.3	25	37.78	1.3	25
43.33	1.3	30	40.00	1.3	30
43.33	1.3	35	40.00	1.3	35
43.33	1.2	40	40.56	1.3	40
43.33	1.2	45	40.56	1.3	45
43.88	1.2	50	40.56	1.2	50
43.88	1.1	55	41.66	1.2	55
43.88	1.1	60	42.77	1.2	60
43.88	1.1	65	42.77	1.2	65
43.88	1.1	70	42.77	1.2	70
43.88	1.1	75	42.77	1.2	75
43.88	1.1	80	42.77	1.2	80
43.88	1.1	85	42.77	1.2	85
43.88	1.1	90	42.77	1.2	90
		Milligrammes.			Milligrammes.
Poids du bronze avant l'essai		148.918	Poids du métal à boîte avant l'essai.		166.3675
Poids après		148.890	Poids après		166.3635
Différence		0.028	Différence		0.004

D'après ces faits, on remarque qu'avec le tourillon en bronze, le frottement est moindre et la température du tourillon plus élevée ; en même temps que son usure est très grande comparativement à celle du métal à boîte.

La perte de poids est probablement plus forte que si on employait un tourillon en acier pour rouler dans des boîtes en bronze d'aluminium.

La capacité d'usure du bronze dépend sans doute d'une très légère modification dans quelques-uns de ses ingrédients, ou de l'addition de quelque élément durcissant. Si l'on pouvait empêcher l'usure excessive, en même temps qu'on augmenterait le frottement ou la température du roulement, le bronze d'aluminium deviendrait un formidable concurrent des divers métaux à boîtes vendus sur le marché.

L'analyse suivante du bronze 10 pour 100 a été faite dans le laboratoire de chimie du *Stevens Institute*.

Carbone	1.5 pour 100.	1.3 pour 100.
Silice	6.4 —	6.5 —
Cuivre	87.5 —	88 —
Aluminium	5.2 —	6.3 —

En terminant, l'auteur remercie MM. *Castner* et *Douglas-Discon* et autres des rensei-

gnements si précieux qu'ils lui ont fournis pour la préparation de son mémoire. Il témoigne spécialement sa reconnaissance à la *Cowles Electric Smelting and Aluminium Company*, qui a mis gracieusement à sa disposition non seulement des documents importants, mais encore de nombreux spécimens de ses produits.

(*The Journal of the Franklin Institute.*)

TYROTOXICON. — SA PRÉSENCE DANS LE FROMAGE, LA CRÈME GLACÉE ET LE LAIT

LU DEVANT LA SECTION CHIMIQUE DE L'ASSOCIATION AMÉRICAINE POUR L'AVANCEMENT DE LA SCIENCE (AOUT 1886)

Par V. Vaughan.

(*Chemical News*, 29 juillet et août 1887.)

Historique. — Le poète et chimiste érudit, Justinus Kerner, a fait le premier des recherches expérimentales concernant la nature de certains aliments qui deviennent vénéneux par la fermentation ou plus exactement par la putréfaction. Le premier travail de Kerner a été publié en 1817 (1). Ce mémoire était consacré au saucisson vénéneux, et dans ce travail, nous trouvons l'auteur concluant que le principe vénéneux consistait en un acide gras analogue à l'acide sébacique de Thénard. Plus récemment, Kerner modifia cette opinion et annonça qu'il croyait la substance vénéneuse formée d'un acide gras combiné avec une base volatile (2).

Dann, poursuivant la voie de Kerner, crut le principe actif du saucisson vénéneux une matière âcre, une huile empyreumatique, non vénéneuse lorsqu'elle est pure, mais devenant telle par sa combinaison avec les acides gras (3).

Buchner décrit un acide botulinique qu'il se représentait comme la substance active. D'autres observateurs ont aussi attribué les effets vénéneux à des acides gras.

Ces constatations relatives au saucisson vénéneux ont été faites en admettant la similitude des effets du saucisson vénéneux et du fromage vénéneux, et en appelant l'attention sur la croyance générale des plus anciens investigateurs à l'union en quelque sorte intime de la matière active avec des acides gras.

En 1827, le professeur Hünnefeld fit plusieurs analyses du fromage vénéneux et fit ses recherches avec des extraits des animaux inférieurs (4). Il accepta les idées de Kerner sous une forme un peu modifiée et crut que les agents vénéneux étaient les acides caséique et sébacique.

Vers le même temps, Sertuerner, après avoir fait un certain nombre d'analyses pour le docteur Westrumb, présenta de même, comme il le croyait, les acides caséique et sébacique au titre des matières vénéneuses (5).

Nous voyons d'après ce qui précède que, durant la première partie du siècle présent, la théorie des acides gras, comme nous l'appelons maintenant, était généralement admise.

En 1844, Christison, après un rappel du travail de Hünnefeld et de Sertuerner, fit les constatations suivantes :

---

(1) *Dan Fettgift oder die Fettsauere und ihre Wirkungen auf dem Thierischen organismus*, etc. — Stuttgard et Tubinge, 1817. — Hiller attribue la date de 1782 au premier mémoire de Kerner; mais ce chimiste n'était pas né avant 1786.

(2) *Die Neuste Vergiftungen durch Verdorgone Wuerste*, etc., Carlsruhe, 1821.

(3) *Horn's Archiv.*, 1828.

(4) *Ibid.*

(5) *Ibid.*

Ses expériences (celles d'Hünnefeld) ne sont, toutefois, pas tout à fait concluantes pour établir le fait que les acides gras sont réellement les principes vénéneux, parce qu'il n'a pas étendu ses recherches expérimentales aux acides caséique et sébacique préparés de la manière ordinaire. Ses vues seront probablement altérées et simplifiées par les expériences futures, si ces expériences confirment les dernières études de Braconnot qui a constaté que l'acide caséique de Proust est « une modification de l'acide acétique combiné avec une huile âcre » (1).

En 1852, Schlossberger a fait des expériences avec des acides gras purs et a démontré dans ces acides l'absence des propriétés vénéneuses. Ces expériences ont été vérifiées à plusieurs reprises, de sorte qu'on sait bien aujourd'hui que tous les acides gras dont le fromage est composé sont dénués de toute propriété vénéneuse.

Nous devons faire ici la remarque que, suivant toute probabilité, la substance vénéneuse existait dans les extraits préparés par les anciens chimistes. En réalité, nous pouvons dire que c'est là chose certaine, puisque l'administration de ces extraits à des chats a été, dans plusieurs cas au moins, suivie de résultats funestes. La grande masse de ces extraits consistait en acides gras, et, comme les chimistes ne trouvaient aucune autre substance, ils en ont conclu très naturellement que les acides gras eux-mêmes constituaient la substance vénéneuse.

Depuis la publication de la théorie de l'acide gras, diverses autres conjectures ont été faites, mais aucune d'elles n'est digne de confiance.

Nous devons faire quelques citations de plusieurs des meilleures autorités modernes sur le sujet pour faire bien connaître leurs opinions :

« On ne connaît rien de précis sur la nature du poison des fromages. Sa solubilité « paraît établie d'après une observation de Hussemann — un cas dans lequel le poison « a été transmis d'une mère nourrice à son enfant (2). »

« Les plus anciennes recherches sur la nature chimique du poison des fromages, celles « qui ont conduit à croire aux acides de fromage pourri et à d'autres substances problé« matiques, sont dépourvues de tous les titres à la confiance, et on ne peut compter sur « la découverte des principes actifs du fromage vénéneux dans un avenir prochain, « faute d'animaux convenables pour contrôler les expériences sur les extraits, puisque « des chiens peuvent absorber de grandes quantités de fromage vénéneux sans en « éprouver aucun effet (3). »

« On a fait toutes sortes de conjectures au sujet de la nature de ce poison, mais toutes « sont désormais privées d'intérêt historique parce qu'elles ne sont pas appuyées sur « des recherches expérimentales. Mes propres expériences pour résoudre la question « n'ont pas avancé de beaucoup cette solution » (4).

D'autres autorités pourraient être citées, mais toutes établissent au fond la même chose.

Histoire des faits du Michigan. — Dans les années 1883 et 1884, on fit connaître au bureau de santé de l'État du Michigan environ trois cents cas de fromage vénéneux.

En général, les premiers symptômes apparaissaient dans l'espace de deux à quatre heures après avoir mangé du fromage. Dans quelques cas, les symptômes se sont manifestés de huit à dix heures après l'absorption et ont été très faibles. Les médecins attachés au bureau ont fait savoir que la gravité des symptômes variait avec la quantité de fromage absorbé, mais aucune personne ayant mangé du fromage vénéneux n'a complètement échappé.

Un médecin a décrit les symptômes comme il suit : toute personne ayant absorbé du fromage a d'abord été prise de vomissements; d'abord, d'une substance peu épaisse, aqueuse, puis d'une substance plus consistante de couleur rougeâtre. En même temps,

---

(1) *Traité des poisons*, première édition américaine d'après la quatrième d'Édimbourg, p. 496.
(2) Docteur Hiller, *Die Lehre del Faulniss*, Berlin, 1879.
(3) Hussemann, *Real Encyclopedia der gesamten Heilkunde*, 1881.
(4) Brieger, *Ueber der Ptomaïne*, 1885.

les malades souffraient de la diarrhée avec des selles aqueuses. Plusieurs se plaignaient de douleurs dans la région de l'estomac. En commençant, la langue est blanche, mais ensuite elle devient rouge et sèche, le pouls faible et irrégulier; la physionomie pâle, avec cyanose prononcée. Un petit garçon, dont la situation paraissait très critique, a eu le corps tout entier couvert de taches bleues.

Tous les malades se sont plaints de sécheresse et de constriction de la gorge. Dans un petit nombre de cas, les nausées et la diarrhée ont été suivies d'une prostration accentuée des nerfs.

Nonobstant la gravité des symptômes en général, il n'y eut point de terminaison fatale. La plupart des médecins ont au premier abord, d'après les symptômes, diagnostiqué les cas en les attribuant à un poison arsenical et ont administré l'hydrate ferrique. D'autres ont donné de l'alcool, ou des stimulants, et institué le traitement sur la base expectante.

Fromage vénéneux. — Les 300 cas ont été produits tous par l'absorption de douze fromages différents. De ces douze, neuf provenaient d'une même fabrique et chacun des trois autres d'autres fabriques. De chacun des douze, j'ai reçu des morceaux plus ou moins grands. Dix m'ont été remis chacun en petites quantités. De chacun des deux autres j'ai été mis en possession d'environ 18 kilogrammes.

Le fromage était dans de bonnes conditions, et il n'y avait ni dans la saveur ni dans l'odeur aucune raison de le suspecter. Cependant une surface fraîchement coupée laissait suinter de nombreuses gouttes d'un fluide légèrement opalin qui rougissait le tournesol à l'instant et avec une grande force. (Quoique je n'aie rien pu discerner, comme je l'ai dit, de particulier dans l'odeur, si l'on plaçait devant un chien ou un chat deux échantillons, — l'un de bon fromage, l'autre de fromage vénéneux, — l'animal choisissait invariablement le fromage de bonne qualité. Mais si on lui présentait uniquement du fromage vénéneux, et si l'animal était affamé, il l'acceptait franchement.) Un chat fut retenu sept jours et ne reçut que du fromage vénéneux et de l'eau. Il mangea, sans hésiter, le fromage et ne manifesta aucun symptôme fâcheux.

Au bout des sept jours, l'animal fut éthérisé et on pratiqua la section abdominale. On ne découvrit rien d'anormal. J'ai pourtant affirmé dans mon article sur le fromage vénéneux que le poison isolé agissait sur les animaux inférieurs (1). Nous verrons plus loin ce qu'il y a de vrai dans cette affirmation.

Mon ami le docteur Sternberg, l'éminent bactériologiste, a trouvé dans les gouttes opalescentes, dont je viens de parler, de nombreux micrococcus. L'inoculation de ce liquide à des lapins n'a pu produire aucun résultat.

Extraction du poison. — J'ai fait d'abord un extrait alcoolique du fromage. Après avoir évaporé l'alcool *dans le vide*, à basse température, il est resté un résidu consistant entièrement en acide gras. J'ai mangé un petit morceau de ce résidu et je l'ai trouvé capable de donner de la sécheresse dans la gorge, des nausées, de la diarrhée et des vomissements. Pendant plusieurs semaines, je me suis appliqué à extraire le poison de ces acides gras, mais tous mes essais ont été infructueux.

J'ai fait alors un extrait aqueux du fromage, je l'ai filtré, et en ayant bu un peu, je l'ai trouvé, lui aussi, réellement vénéneux. Cependant, après avoir évaporé cet extrait, au bain d'eau à 100°, le résidu n'avait plus d'action vénéneuse.

D'après cela j'étais assuré que le poison est volatil au point d'ébullition de l'eau, ou au-dessous. J'ai alors essayé la distillation à basse température, mais le poison a paru se décomposer dans cette condition.

Finalement, j'ai rendu l'extrait aqueux, qui était fortement acide, tout à fait clair en le filtrant et légèrement alcalin avec de l'hydrate de sodium; je l'ai agité avec de l'éther et, après distillation de ce dernier, je l'ai laissé s'évaporer spontanément. Le résidu

(1) *Ein Ptomaïn aus giftigem Kase. — Zeitschrift für Physiol. Chemie*, B. X. S., 146.

s'est trouvé fortement vénéneux. En le redissolvant dans l'eau, traitant de nouveau par l'éther, j'ai séparé le poison d'avec les substances étrangères.

L'éther ayant pris un peu d'eau, le résidu consistait en un extrait aqueux du poison. Après avoir été abandonné pendant plusieurs heures dans le vide, sur l'acide sulfurique, le poison se déposa en cristaux groupés en aiguilles.

De quelques échantillons, le poison a cristallisé après la première évaporation de l'éther et sans avoir séjourné dans le vide. Ceci se produisait seulement lorsque le fromage renfermait, comparativement, une grande proportion de poison. Ordinairement, l'emploi du microscope a été nécessaire pour découvrir la formation cristalline.

De 16 kilogrammes d'un fromage, j'ai obtenu environ 5 décigrammes de poison et, dans ce cas, les cristaux étaient individuellement visibles à l'œil sans l'aider.

De la même quantité d'un autre fromage, j'ai obtenu seulement à peu près 1 décigramme et, dans ce cas, les cristaux n'étaient pas aussi grands. Je ne crois pas, par conséquent, que, par la méthode dont j'ai fait usage, tout le poison soit extrait du fromage.

Propriétés du poison. — J'ai nommé ce poison *tyrotoxicon*, poison du fromage. Il donne du bleu de Prusse avec le ferricyanide de potassium et le chlorure ferrique. Il réduit aussi l'acide iodique. Cependant je ne considère aucune de ces réactions comme caractéristique, parce qu'un grand nombre d'autres substances les donnent aussi. Les peptones, dont il existe une petite quantité dans toute espèce de lait, donnent ces réactions. Les réactifs ordinaires des alcaloïdes n'ont pu fournir aucun précipité avec le tyrotoxicon. Les cristaux ont une odeur de vieux fromage pénétrante et il est intéressant, dans cette relation, de rappeler que Hussemann et Bœhm ont tous deux observé cette odeur dans le saucisson vénéneux. Si l'on abandonne les cristaux au contact de l'air, aux températures ordinaires, ils se décomposent en produisant un acide organique dont la nature n'a pas été déterminée.

Le tyrotoxicon est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'éther.

Je regrette vivement de n'avoir pu réussir à obtenir cette substance en quantité suffisante pour terminer par son analyse; mais la petitesse des quantités obtenues et la décomposition rapide du poison ont rendu toute analyse impossible.

L'essai physiologique est le seul que je regarde comme certain pour le poison. Quelques gouttes d'une solution aqueuse de ces cristaux placées sur la langue produisent les symptômes décrits ci-dessus comme caractéristiques du fromage vénéneux. J'ai fait cette épreuve à plusieurs reprises sur moi-même et sur plusieurs de mes élèves qui se sont offerts bénévolement pour expérimenter sur eux-mêmes.

Le poison dans le lait.

En novembre 1885, un de mes élèves m'apporta une bouteille de 4 onces, en partie pleine de lait, qu'on avait gardée soigneusement bouchée avec un bouchon en verre pendant près de six mois. De ce lait, je réussis à isoler le même poison. Il a été reconnu par sa forme cristalline et par son action sur moi-même. J'ai présumé que le lait était de la composition normale lorsqu'on l'a reçu; mais, à cet égard, nous n'avions pas de certitude.

J'ai alors enfermé plusieurs gallons de lait normal dans des bouteilles parfaitement propres avec des bouchons en verre et je les ai abandonnés au repos dans mon cabinet de travail. De temps en temps, on ouvrait une bouteille, et on faisait une épreuve pour le tyrotoxicon. Ces épreuves aboutirent à des résultats négatifs jusqu'à trois mois environ après le commencement de l'expérience. A cette époque, je réussis à trouver le poison dans une des bouteilles. La méthode pour le reconnaître était la suivante : le lait coagulé était filtré au travers d'un papier suédois épais. La liqueur filtrée était incolore et d'une réaction décidément acide. On la rendit faiblement alcaline par l'addition d'hydrate de potassium et on l'agita ensuite avec de l'éther. Après la séparation, la couche éthérée fut enlevée avec une pipette et versée dans un filtre en papier bien sec, pour éliminer une substance en flocons blancs qui s'y tenait en suspension, puis on la laissa

s'évaporer spontanément. Il est nécessaire de faire à nouveau dissoudre ce résidu dans l'eau et de le reprendre par l'éther. Après l'évaporation de l'éther, le tyrotoxicon se fit reconnaître par son aspect cristallin, par son odeur et par l'action d'un petit fragment posé sur la langue. L'éther possédant toujours un peu d'eau, il reste ordinairement assez de cette dernière, après l'évaporation spontanée de l'éther, pour tenir le poison en dissolution, et, afin de se procurer les cristaux, il faut laisser cette solution pendant quelques heures dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

D'un demi-gallon de lait, il a été extrait en peu de temps une solution aqueuse concentrée du poison après l'évaporation spontanée de l'éther. Dix gouttes de cette solution, introduites dans la gueule d'un petit chien, âgé de trois semaines, ont causé, en quelques minutes, de la mousse dans la gueule, des efforts pour vomir, un spasme musculaire au-dessus de l'abdomen et, au bout de quelques heures, des selles aqueuses. Le jour suivant, le chien paraissait en partie rétabli, mais était incapable de garder aucune nourriture. Cette situation s'étant prolongée deux ou trois jours, l'animal fut mis à mort au moyen du chloroforme; on ne fit aucun examen de l'estomac.

Ici, je dois faire la remarque que j'ai signalé ailleurs la nécessité d'employer l'éther pur pour ces extractions, parce que plusieurs échantillons d'éther contiennent une subtance du genre des ptomaïnes.

Le 13 juin 1886, j'ai reçu du docteur Henry Baker, secrétaire du Bureau de santé de l'État du Michigan, une bouteille de pinte aux deux tiers pleine de crème glacée fondue, avec prière de vouloir bien en faire l'analyse, parce que dix-huit personnes environ avaient été sérieusement indisposées après en avoir mangé. Le docteur Baker m'envoya aussi un peu de la vanille dont on s'était servi pour lui donner du goût. On présuma que le poison se trouvait dans la vanille, parce qu'un peu de crème glacée au citron, fournie pour la même réunion, n'avait rien produit sur les personnes dont elle avait fait le dessert.

Comme moyen le plus rapide de décider la question, mon préparateur, M. Novie, et moi-même, nous prîmes d'abord, chacun, 30 gouttes de l'extrait de vanille. Aucun effet fâcheux n'en étant résulté, M. Novie prit deux pleines cuillers à thé en sus et n'en éprouva rien. Ceci résolvait la question de la nature vénéneuse de la vanille d'une manière plus satisfaisante qu'on n'aurait pu le faire par une analyse chimique.

Alors, nous ajoutâmes de l'eau distillée à la crème, et, après une forte agitation, nous filtrâmes le mélange. Le filtrat fut essayé pour tyrotoxicon par la méthode précédemment indiquée. La solution aqueuse, après évaporation spontanée de l'éther, fut donnée à un chat. Au bout de dix minutes, le chat commença à faire des efforts pour vomir et ne tarda pas à rendre la substance. Les efforts et les vomissements continuèrent pendant deux heures, et, durant tout le temps, nous ne cessâmes pas d'observer le chat. Le lendemain matin, nous reconnûmes qu'il avait eu plusieurs selles aqueuses. Après quoi, le chat, bien que capable de se promener autour de la chambre, fut incapable de retenir aucune nourriture. Plusieurs fois, nous le vîmes lapper un peu de lait; mais, toujours, il se mit sur-le-champ à faire des efforts et à vomir. L'eau froide elle-même produisait cet effet. Cet état se prolongeant, au bout de trois jours l'animal fut soumis à l'action de l'éther, et nous fîmes l'examen de ses organes abdominaux.

Nous nous attendions à trouver certainement une inflammation prononcée de l'estomac; mais, en réalité, nous vîmes l'estomac et les petits intestins seulement remplis d'un liquide séreux et mousseux, comme celui dont se composait la matière vomie; en même temps, nous trouvâmes la membrane muqueuse douce et très blanche. En aucun point, nous ne pûmes trouver la plus légère rougeur. Le foie et les autres organes abdominaux paraissaient à l'état normal.

Il faut faire observer que le chat n'avait pas plus de deux mois à peu près. On doit faire attention à ce détail, parce que les jeunes animaux sont incommodés par le poison bien plus aisément que les vieux. Pour un vieux chat, une dose de poison comparativement forte est nécessaire pour produire quelques symptômes bien accusés.

Après avoir fait ces expériences, j'ai reçu du docteur R. Moffitt, de Lawton, la lettre suivante :

Lawton, Michigan, 21 juin 1886.

« Cher docteur, — j'ai appris du professeur Charles Lawton, de cette ville, que la crème envoyée pour l'examiner à Lansing vous a été adressée; je vous écris pour vous donner quelques renseignements. Environ deux heures après avoir mangé de la crème, chaque personne fut prise de vomissements violents, et ensuite, de une à six heures et plus, de selles purgatives. La matière vomie paraissait savonneuse, et les évacuations algines aqueuses et mousseuses. Il y avait un peu de contraction de l'estomac et de l'abdomen, avec de vives douleurs à la région occipitale très pénibles à la partie inférieure et à l'épine dorsale. Le malaise était général et spécialement marqué vers les extrémités. Les vomissements ont cessé après deux ou trois heures, en diminuant par degrés, et tout le monde sentit le besoin de s'étendre en bâillant sans pouvoir faire de résistance. Tous avaient la gorge œdémateuse. Un ou deux étaient en stupeur; d'autres étaient froids et ont éprouvé quelques spasmes musculaires. Un certain nombre se plaignirent d'engourdissement et de faiblesse, avec vertiges et perte momentanée de la connaissance. La température était normale et le pouls de 90 à 120; la langue sèche et rugueuse. Tout le monde se sentit altéré, après les vomissements, et demanda de l'eau froide, qu'on donna en petites quantités, sans mauvais résultats. Après la disparition du malaise, aucune des victimes ne fut capable de supporter la chaleur du soleil pendant plusieurs jours, et même aujourd'hui — dix jours environ après l'empoisonnement — la chaleur m'est pénible à moi-même. J'ai soigné douze personnes, tout en étant souffrant moi-même, et toutes ont été malades très exactement de la même manière. Plusieurs se plaignent encore de l'incapacité de garder la nourriture dans l'estomac sans éprouver de souffrance.

« L'homme qui avait préparé la crème en prit une cuiller à thé et la vomit, tout comme ceux qui en ont mangé une entière assiettée, mais moins souvent et pendant moins longtemps. Toutes les personnes atteintes furent prises d'une irrésistible envie de dormir, qu'il fut très difficile de faire disparaître. Même aujourd'hui, quelques-unes sentent encore cette disposition au sommeil avec des douleurs occipitales intermittentes.

« R. Moffitt. M. D. »

On peut voir, d'après ce qui précède, que les symptômes produits chez les personnes sont tout à fait semblables à ceux dont nous avons fait l'observation chez le chat. Les cas d'empoisonnement par la crème glacée ne sont pas du tout rares, et j'espère que ceux qui auront l'occasion de les observer ne manqueront pas de chercher le tyrotoxicon.

Dans le rapport du Bureau de santé de Brooklyn, pour 1885, on cite un exemple d'empoisonnement de plus de cent personnes par une crème glacée fournie par un restaurateur. Le chimiste fut dans l'impossibilité de constater aucun poison minéral. Les mauvais effets furent attribués à l'emploi de gélatine décomposée. Mais on n'avait introduit aucune espèce de gélatine dans la crème de Lawton. D'autres cas, occasionnés à New-York ou à Brooklyn, ont été attribués à l'usage de la vanilline artificielle pour le parfumage de la crème; mais l'extrait de vanille employé dans la crème de Lawton n'avait rien de vénéneux, comme nous l'avons montré plus haut.

Les circonstances dans lesquelles se développe le tyrotoxicon demandent une étude plus ample. Comme on l'a vu précédemment, il peut se former dans le lait normal conservé dans une bouteille propre pendant trois mois; mais il est évident que, dans certaines circonstances, il se produit beaucoup plus tôt.

La production de la ptomaïne est, suivant toute probabilité, due au développement de quelque microorganisme, soit directement, soit indirectement.

Dans le fromage, le docteur Sternberg a fait la découverte d'un nouveau micrococcus;

mais la question de savoir s'il existe, ou non, quelque relation entre cet organisme et le poison est encore à résoudre. Dans le fromage, le lait et la crème, où j'ai toujours trouvé du poison, il y avait toujours plus ou moins d'acide butyrique, et il se peut qu'il y ait ici certaine relation intime entre l'acide butyrique de fermentation et la production du poison.

Il y a déjà plusieurs années, Selmi obtint une ptomaïne analogue à la coniine et a fait ressortir la possibilité de sa formation par l'action de l'aldéhyde butyrique et de l'ammoniaque comme il suit :

$$2\,C^4H^8O + H^3Az - 2\,H^2O = C^8H^{15}Az,$$

ou avec l'acide butyrique, suivant la formule :

$$2\,C^4H^8O^2 + H^3Az + 2\,H - 4\,H^2O = C^8H^{15}Az.$$

De la même manière, d'autres acides gras peuvent réagir avec les substances nitrogénées en décomposition et former des corps alcalins.

Le tyrotoxicon n'a pas de ressemblance spéciale, autant qu'on le sache, avec la conicine, mais la possibilité de formation de ces substances alcaloïdes dans de telles conditions mérite d'être signalée. T. Lauder-Brunton, en rappelant la découverte du tyrotoxicon par l'auteur du présent mémoire, déclare que d'après l'action de cette substance il est porté à croire à l'existence de deux poisons, ce qui est réellement possible. L'auteur n'a pas été capable d'obtenir le poison, jusqu'à présent, en quantités suffisantes pour pouvoir en faire une analyse ultime. Mais on ne peut mettre en doute qne ce corps chimique soit produit par la fermentation.

Si l'on pouvait avoir quelque doute sur la production du poison par la fermentation, l'expérience suivante serait de nature à le faire disparaître.

Le 26 juin, je pris deux échantillons, d'une pinte chacun, d'une bouteille de lait qui avait déjà subi la fermentation lactique acide. Ces échantillons furent placés dans des vases de verre bien propres et gradués. Dans l'un, on ajouta un morceau de la portion solide de la crème cuite, à peu près de la grosseur d'une noisette, et que nous avions lavée à l'eau distillée. Dans l'autre, on ne mit rien. Les deux échantillons furent abandonnés côte à côte pendant quarante-huit heures. Alors, tous deux furent soumis à la recherche du tyrotoxicon.

Celui dans lequel on n'avait rien mis n'a donné ni cristaux, ni odeur, et, mangé par un chat, ne produisit sur l'animal aucun effet.

Celui dans lequel on avait mis le morceau de crème sèche fournit des cristaux à l'odeur de tyrotoxicon et qui, livrés à un chat vieux et très gros, produisirent de l'écume à la bouche et des efforts pour vomir, mais sans vomissement ni diarrhée. Le jour suivant, l'animal était capable de garder sa nourriture et paraissait tout à fait rétabli. Je tiens pour absolument certain que si ce lait avait été administré à un chat jeune, le résultat eût été plus marqué.

Il est bien connu que le lait, lorsqu'il subit la fermentation lactique acide, ne possède pas des propriétés véneneuses, telles que celles qui appartiennent au tyrotoxicon. Il n'y a donc aucune preuve, par conséquent, que le poison se rattache d'aucune manière à la décomposition ordinaire du lait. Les extraits suivants d'une lettre parvenue tout récemment du fabricant de la crème de Lawton montre que l'attention donnée au lait et aux vases a été telle qu'on peut la désirer :

« Le lait avec lequel la crème a été faite était du lait pur et doux du matin, contenant seulement la crème du lait de la nuit précédente provenant des mêmes vaches.— Ce lait est reçu dans des caves destinées au lait, propres et fraîches. La crème cuite avait été faite le soir du même jour, et immédiatement après avait commencé le travail de congélation. Les vases étaient tous absolument nettoyés. Il n'y avait aucune possibilité de l'adhérence à leurs surfaces d'impuretés quelconques, car ils avaient été échaudés, nettoyés et séchés avant leur emploi. Les seuls ingrédients dont on s'est servi ont été le lait, la crème, les œufs, le sucre (le mieux granulé) et le parfum.

« La crème au citron a été d'abord glacée, puis extraite des vases et mise en vases d'expédition, où on la solidifia au moyen du sel et de la glace. Puis la crème à la vanille fut congelée de la même manière. J'ai fait usage des meilleurs extraits de Fenning, dans la proportion ordinaire, sans aucun excès.

« La crème a été mangée le soir même par la plus grande partie des gens du village. Tous ceux qui ont mangé de la crème à la vanille ont été indisposés, mais aucun de ceux qui ont mangé de la crème au citron n'a souffert d'incommodité d'aucune sorte.

« Cependant, le lait était le même dans les deux; il provenait des mêmes vaches et de la même matinée où la crème a été faite, de sorte qu'il n'y avait aucune différence dans la crème cuite employée pour faire la crème au citron et la crème à la vanille; mais il est clair que l'une a rendu les gens malades et que l'autre n'a rien fait.

« Depuis, nous avons continué de préparer des crèmes de la même manière, sans le moindre changement de substances ou d'appareil, si ce n'est l'abandon de l'extrait de vanille. Nous avons employé le citron et l'ananas uniquement, et les crèmes ont été mangées sans réserve; elles n'ont causé d'incommodité sensible à personne.

« Évidemment, selon moi, le lait ne peut être accusé des accidents. — Il y a plus : naturellement, la crème dont vous avez fait l'examen a été préparée depuis le 9 juin et peut avoir subi des altérations d'où résulterait la production du poison cité dans les mémoires (certains journaux ont rendu compte de la découverte du poison). On ne l'aurait pas trouvé dans la crème si l'examen avait été fait sur la crème récente.

« S'il y a quelque chose nouvelle que je puisse vous faire connaître relativement aux faits et circonstances qui se rapportent à la crème glacée, je suis tout disposé aujourd'hui et toujours à vous fournir la plus complète information possible. Dans l'espoir de recevoir prochainement l'analyse exacte, je reste bien respectueusement,

« JOHNSON. »

Le poison est-il bien le même que j'ai trouvé dans la crème et qui a indisposé beaucoup de personnes? On ne peut en douter après la comparaison des symptômes produits dans le chat avec ceux observés par le docteur Moffitt. La crème avait été faite le 9 juin, l'extraction du poison eut lieu le 14.

J'ai posé plusieurs questions à M. Johnson dans une lettre; il a répondu gracieusement et pleinement. La nature des questions étant évidente dans les réponses, je donnerai simplement ces dernières :

1. — Le lait de toutes les vaches a été mêlé pour faire la crème cuite (au four).
2. — Cette crème cuite, pour le citron et la vanille, a été la même tout entière, faite et mélangée avant d'y introduire les extraits.
3. — Nous avions précédemment fait usage des mêmes extraits (les meilleurs de Jenning, de même marque) pour le citron et pour la vanille, sans aucun mauvais effet.
4. — La nourriture des vaches consiste, matin et soir, en avoine et froment, mêlés ensemble et donnés secs avec du trèfle et du foin. Je n'ai jamais rien vu de suspect dans la pâture ou les rations. Il y a un courant d'eau provenant d'une source dans le pâturage et les ombrages y sont abondants. Le soir, on ramène les vaches du pâturage et on les rentre à l'étable ou dans la cour, suivant la saison. L'étable et la cour sont ouverts à l'inspection en tout temps. Ma demeure est au centre du village, et le Bureau de santé ne me permettrait point de tenir mes vaches dans une étable, ou une cour, où se produiraient de mauvaises odeurs pendant l'été.
5. — Les mamelons des vaches sont très soigneusement lavés avant toute traite.

Après avoir reçu les détails qu'on vient de lire sur la préparation de la crème, on a fait l'expérience suivante :

8 juillet. — Dans un quart de lait de la nuit (1), on introduisit un morceau de la partie solide de la crème de Lawton de la grosseur d'une noisette à peu près, et qui avait été laissé sur le filtre depuis l'analyse de la crème vénéneuse du 14 juin, faite le 8 juin, où le premier lait pour la préparation de la crème de Lawton a été recueilli. — Ce morceau, desséché et durci, a été émietté dans le lait, qu'on a logé dans une cruche en étain bien propre et descendu dans une cave froide le 9 juillet.

Dans un quart de lait du matin, on introduisit un autre petit morceau de la substance infectée, et le lait fut de même placé dans la cave.

A 1 heure de l'après-midi, les deux provisions de lait ont été versées dans un pot en faïence très propre et on y ajouta quatre œufs frais battus, avec une pinte de sucre granulé. Le tout fut soigneusement agité, puis abandonné au repos, à la température de la salle, jusqu'à 4 heures de l'après-midi, où on le mit dans la boîte à glace d'un réfrigérateur, entouré de glace, et tenu là jusqu'à 7 heures du matin le jour suivant, 10 juillet.

Alors on secoua vivement 3 onces de crème cuite avec de l'eau distillée, puis, après filtration, la liqueur fut rendue alcaline et agitée avec de l'éther. Le résidu, après évaporation de l'éther, a été dissous dans un peu d'eau et donné à un petit chat âgé de deux mois.

Immédiatement, ce petit chat manifesta les symptômes de l'empoisonnement par le tyrotoxicon, tels que nous les avons précédemment décrits. J'ai commencé l'analyse de la crème cuite dans la matinée, avant d'avoir pris mon déjeuner, et, gardant une petite parcelle sur mon doigt en transportant le pot, je la goûtai. Dans l'espace de quelques minutes, j'éprouvai des nausées, et dix minutes après l'avoir avalée, j'eus des vomissements. L'action prompte d'une aussi petite quantité était due probablement à l'état de mon estomac.

A 2 heures de l'après-midi du même jour, je pris une pleine cuiller à thé de crème cuite. En trente minutes, j'eus des nausées très fortes et quelques vives envies de vomir, mais pas de vomissement.

A 3 heures, les symptômes ayant disparu, je pris une pleine cuiller à potage de crème cuite en sus. A 3 heures 30 minutes, je me mis à vomir nettement. Les nausées durèrent une heure environ et elles furent suivies de sensations de malaise prononcées. A 8 heures du soir, pendant une visite à un malade, je fus pris soudainement de nausées et de constrictions douloureuses dans l'abdomen. Je vomis de nouveau et j'eus une selle aqueuse. Après quoi, je ne ressentis plus d'autre malaise. La douleur occipitale mentionnée par le docteur Moffitt dans sa lettre a été très marquée pendant plusieurs heures, après avoir absorbé la crème cuite. Elle consistait en élancements lancinants et se confinait entièrement à l'occiput. Les nausées avaient leurs particularités. Je ne puis dire avoir éprouvé aucune douleur d'estomac. Une saveur maladive était prononcée dans la bouche, et une odeur particulière très désagréable, celle que j'ai reconnue au poison isolé, se produisait d'une manière très intense dans les nausées. La gorge et la bouche semblaient pleines d'un mucus gluant et tenace. En résumé, les effets sur ces parties ressemblaient à ceux que j'ai ressentis d'une dose exagérée d'atropine.

Je crois que cette expérience explique la nature vénéneuse de la crème à la vanille. La fermentation développée dans la crème cuite et probablement continuée dans le lait a été arrêtée dans la partie parfumée au citron par la congélation qui se produit sur-le-champ. Mais pendant que la crème au citron est entrain de se congeler, la portion de crème cuite délayée dans la crème à la vanille continue de fermenter, et avant le moment où la solidification par le froid commence, il s'est produit assez de poison pour incommoder sérieusement ceux qui en mangent plus tard.

Le fabricant de crème ne peut nous donner aucun renseignement exact au sujet du laps de temps écoulé entre la préparation de la crème cuite et la congélation de la partie parfumée avec la vanille. Il constate seulement que la crème au citron se congèle la

---

(1) C'est 1.136 litre.

première. Récemment, j'ai reçu de Lawton une lettre où l'on m'a donné une information plus exacte sur ce point, et en même temps des renseignements utiles au sujet des conditions dans lesquelles la crème se trouve placée : « La crème a été congelée dans « le fond d'un vieux bâtiment en bois de Main Street. Ce bâtiment est plongé dans « l'ombre, n'a pas de reprise en sous-œuvre, les seuils reposent sur la terre; il n'y a pas « de descentes d'eau, et toute l'eau qui tombe du toit coule sous le bâtiment, les rues « des deux côtés ayant été percées depuis la construction de la maison. Celle-ci est « restée inoccupée pendant nombre de mois, n'a pas de ventilation par conséquent, et, « ce qui est pire, le rez-de-chaussée (où la crème a été congelée) servait dans les der- « niers temps de marché à la viande.

« La crème qui a été souillée était la partie congelée la dernière; conséquemment, « elle a été tenue dans une atmosphère plus spéciale que celle d'une cave ordinaire « pendant plus d'une heure et demie ou deux heures avant sa congélation.

« Il me semble chose évidente, d'après ces circonstances, que le lait ne pouvait « échapper aux atteintes d'une telle atmosphère. »

L'observateur, non professionnel, mais évidemment très intelligent, donne dans ce qui précède des informations d'une grande valeur.

Il faut observer que dans la crème cuite que j'ai faite, il n'y avait aucun goût particulier. Elle était douce et agréable. Cependant, malgré l'absence complète d'acidité dans son goût, elle offrait une réaction acide prononcée dans l'essai au tournesol, et elle ne présentait rien d'amphotérique dans la réaction, comme le montre fréquemment le lait de vache.

Il est possible que la grande quantité d'albumine contenue dans la crème cuite, et venant des œufs, produise plus rapidement la fermentation. Je crois que les fabricants de fromage ont appris par expérience que l'abondance de l'albumine dans le fromage en rend la décomposition plus aisée.

Comment le germe spécial d'où provient le poison trouve sa voie dans la crème de Lawton, je ne puis le dire; mais ce qui me semble non douteux, c'est qu'il existe soit dans le lait, soit dans les œufs dont on fait usage.

La discussion de la relation possible entre le tyrotoxicon et le choléra infantile ne peut trouver place ici, parce qu'elle ne peut convenir à un journal de chimie.

Nota. — Depuis la lecture de l'article qui précède à Buffalo, le tyrotoxicon a été trouvé dans le lait par les docteurs W. Newton et Shippen Wallace, de New Jersey (voir les *Nouvelles médicales* de Philadelphie, 25 septembre 1886), et par le professeur Sherver, chimiste du Bureau de santé de l'État d'Iowa (*Journal of analytical chemistry*, I, 24).

Fabrication du blanc de plomb au moyen de l'acétate de magnésie.

Par Kubel.

(*Chemical News*, 22 juillet 1887.)

Une solution concentrée d'acétate de magnésie transforme rapidement l'oxyde de plomb en un hydrate soluble et présente une réaction alcaline. On peut réaliser la précipitation du plomb par l'acide carbonique assez complètement pour pouvoir utiliser l'acétate de magnésie dans une opération nouvelle. Les proportions employées sont :

1 partie d'acétate de magnésie,
15 parties de litharge.

L'acétate magnésien est produit en faisant agir sur le carbonate de magnésie l'acide acétique à 7° Baumé. Le liquide peut contenir de 10 à 20 gr. pour 100 d'acétate cristallisé.

SUR LES ALCALOIDES

Par M. Henry E. Armstrong.

(*The Journal of the Society of chemical Industry*, vol. VII, n° 7.)

Dans ces dernières années, nos connaissances en ce qui concerne les alcaloïdes, ont augmenté à un degré et avec une rapidité tout à fait extraordinaires. L'examen des circonstances auxquelles ce progrès est dû, et de la manière dont il a été réalisé ne laisse pas d'être instructif pour quiconque s'intéresse à l'industrie chimique.

Tracer les grandes lignes de l'histoire des alcaloïdes, en tant que le permet l'état actuel de nos connaissances, et montrer les méthodes qui sont employées pour l'étude de ces corps complexes, tel est l'objet du présent mémoire.

Le terme « alcaloïde », à l'instar de la plupart des autres termes génériques usités dans la chimie, est bien difficile à définir : littéralement, il veut dire « semblable aux alcalis », mais en pratique il est appliqué à certains composés azotés dérivant plus ou moins directement de l'ammoniaque.

Les alcaloïdes végétaux ont joué pendant longtemps un rôle très important, en raison de leurs propriétés médicinales et toxiques. Les amines — groupe des alcaloïdes qui dérivent directement de l'ammoniaque et avec la découverte et l'étude desquels les noms de Wurtz et de Hofmann sont inséparablement liés — ont acquis une très grande importance industrielle, attendu qu'elles constituent le prototype d'un grand nombre de matières colorantes modernes. Tout récemment on a commencé à reconnaître des alcaloïdes parmi les produits de putréfaction des matières organiques — putréfaction déterminée par des micro-organismes, — et à envisager comme probable la supposition que les souffrances provoquées par les maladies zymotiques sont dues, au moins jusqu'à un certain point, aux propriétés toxiques des alcaloïdes ainsi produits. A ce point de vue, l'étude des alcaloïdes a une importance énorme pour la race humaine, la chance que celle-ci a de combattre les effets des maladies zymotiques dépendant non seulement de la connaissance des causes immédiates de ces effets, mais encore de la connaissance des propriétés chimiques des alcaloïdes engendrés, aussi bien que de leur action physiologique. Il y a plusieurs années, le *chimiste* Louis Pasteur — soit dit à la gloire éternelle de notre science, — démontrait à tous ceux qui ont des yeux pour voir, les fonctions importantes exercées par les micro-organismes dans le monde organique. L'étude de ces organismes a dû nécessairement passer entre les mains des morphologistes; mais il devient de plus en plus évident que le grand progrès qui va être réalisé sera issu pour la plus grande part de l'œuvre des chimistes. Tôt ou tard, ce seront encore les chimistes qui indiqueront et prépareront les antidotes des alcaloïdes toxiques et, de concert avec les physiologistes, aviseront aux moyens d'affaiblir ou de paralyser l'activité des bactéries produisant des maladies. On a même émis l'avis que la protection fournie par la vaccination et le virus atténué est jusqu'à un certain point due aux alcaloïdes. Il est évident que c'est là un champ sans bornes qui attend d'être exploité par des chimistes.

Ayant déjà dit autant en guise de préface, je voudrais encore expliquer le point de vue auquel je propose d'envisager les alcaloïdes.

Les différents éléments non métalliques, à l'état dans lequel nous les connaissons, sont tous sans exception des corps composés, en tant que leurs molécules renferment deux atomes de matière constituante ou plus. D'après les propriétés des éléments, tels que nous les connaissons, nous pouvons aussi peu juger de celles de la matière constituante que nous rendre compte, par exemple, des propriétés du chlore et du sodium d'après celles du sel marin. En raison de notre indifférence pour la composition moléculaire des éléments, nous avons acquis beaucoup de fausses notions, ayant contracté l'habitude de désigner, par exemple, sous le même nom d'azote la matière élémentaire ayant

pour symbole N et le composé N^2. C'est ainsi que l'azote est ordinairement considéré comme le plus inactif des éléments. Or, il est probablement l'un des plus actifs. J'avance cette manière de voir, quoique nombre de chimistes hésiteront à l'accepter, et j'affirme que nous ne pouvons pas nous faire une idée des propriétés de l'azote élémentaire en considérant celles du gaz azote. Ce n'est que l'étude comparative des alcaloïdes qui peut nous fournir des indications sur les propriétés de l'azote élémentaire ; car on est fondé à admettre que les molécules d'alcaloïdes produisent les effets que l'on sait, non par leur masse tout entière, mais par un ou plusieurs « points ».

En représentant par des formules les composés azotés, on éprouve quelques difficultés par suite de ce fait que les chimistes ne sont pas d'accord quant à l'atomicité de l'azote. La manière de voir généralement adoptée est que l'azote est triatomique dans l'ammoniaque et les amines, et pentatomique dans les composés ammoniques.

Quelques-uns — et je suis de ce nombre — envisagent les sels ammoniques comme des « composés moléculaires ». A cette place, je ne peux pas entrer dans la discussion de cette question. Je la mentionne dans le seul but de prévenir tout malentendu.

La grande majorité des alcaloïdes végétaux sont des dérivés de la pyridine. Avant de les examiner, je voudrais appeler l'attention de mes lecteurs sur un groupe d'alcaloïdes d'origine naturelle et sur les *ptomaïnes* ou alcaloïdes résultant de la putréfaction de la matière animale.

Alcaloïdes de la triméthylamine. — Sous ce nom peuvent être rangés quatre alcaloïdes dont le tableau suivant montre les noms, les formules et les constituants immédiats.

NOMS.	FORMULES.	CONSTITUANTS IMMÉDIATS.
Neurine	$N[CH^3]^3[HO.CH.CH^2]$.	Triméthylamine + alcool vinilique.
Choline	$N[CH^3]^3[HO.CH^2.CH^2.OH]$.	Triméthylamine + glycol.
Muscarine	$N[CH^3]^3[HO.CH^2.CH(OH)^2]$.	Triméthylamine + hydroxyacétaldéhydrol.
Bétaïne	$N[CH^3]^3[HO.CH^2.COOH]$.	Triméthylamine + acide hydroxyacétique.

La choline est une partie constitutive de la matière cérébrale, mais elle a aussi été obtenue d'un grand nombre d'autres sources. On peut en réaliser la synthèse en faisant digérer une solution aqueuse de triméthylamine avec de l'oxyde d'éthylène. La neurine a été isolée de la matière cérébrale, mais elle peut être préparée par de la choline. La muscarine se rencontre, accompagnée de la choline, dans le corps de l'*Agaricus muscarinus* et peut être obtenue par l'oxydation de la choline à l'aide de l'oxyde azotique. La bétaïne a été primitivement isolée dans le jus de betterave, mais elle a été trouvée ultérieurement dans un grand nombre d'autres plantes. On peut la préparer synthétiquement avec la triméthylamine et l'acide chloracétique ; on l'obtient aussi en oxydant par le mélange chromique la choline avec laquelle elle se trouve dans la graine de coton, par exemple. Il est évident, par conséquent, qu'une relation générique intime existe entre les quatre composés, et, ceci étant, il est surtout intéressant de noter les différences de leurs propriétés toxiques. La muscarine, la neurine et la choline exercent toutes une action physiologique semblable ; mais la muscarine est un poison violent, la neurine est un poison moins violent, et la choline est une substance beaucoup moins active que la neurine; quant à la bétaïne, on ne lui attribue pas de propriétés toxiques. Maintenant, si l'activité physiologique est proportionnelle à leur altérabilité chimique — c'est-à-dire à leur tendance à entrer en réaction avec d'autres substances — la muscarine doit certainement être le plus actif de tous les quatre composés en question, étant donné qu'elle est un aldéhydrol (aldéhyde hydratée) et que l'énergie des aldéhydes surpasse celle de tous les autres composés connus. Pour des raisons analogues, il faut s'attendre à ce que la neurine tienne la deuxième place, et la choline la troisième, le glycol qui peut être considéré comme le constituant immédiat de celle-ci étant moins

susceptible de subir des changements que l'alcool vinylique (hypothétique) que l'on suppose être renfermé dans la neurine. Il faut aussi remarquer la légère différence qui existe entre la composition de la choline et celle de la neurine ou de la muscarine; l'élimination des éléments d'une molécule d'eau suffit pour transformer la choline en neurine, tandis que sa transformation en muscarine a lieu par la substitution d'un groupe hydroxyle à un atome de son hydrogène. Etant donné que plusieurs espèces de micro-organismes possèdent une grande puissance de provoquer l'oxydation et que les éléments de la choline sont très répandus dans l'organisme animal, on comprend facilement les dangers que celui-ci court.

Ptomaïnes. — Il y a quelques années, l'attention des toxicologistes a été appelée, — surtout par les chimistes italiens, — sur la présence dans la matière animale putride de substances basiques vénéneuses, plus ou moins semblables aux alcaloïdes naturels, et qui ont été isolées au cours du traitement, généralement adopté pour l'examen toxicologique, des restes humains. Cette découverte est d'une très grande importance pour la médecine légale et a naturellement provoqué beaucoup de recherches. Selmi, qui a le premier étudié systématiquement les alcaloïdes résultant de la putréfaction des matières albuminoïdes, leur a donné le nom de *ptomaïnes.* La formation des ptomaïnes pendant la putréfaction a été tout d'abord constatée non par leur séparation à l'état pur, mais par des essais qualitatifs, chimiques et physiologiques. Nencki semble avoir isolé le premier une ptomaïne, mais il s'est donné le tort de publier les résultats de ses expériences dans un pamphlet à moitié privé. C'est à Brieger que nous devons les données exactes que nous possédons à ce sujet. Ses travaux, conduits sans interruption depuis 1882-83, ont eu pour résultat la découverte d'un grand nombre d'alcaloïdes vénéneux ou non vénéneux.

Les recherches de Brieger ont non-seulement démontré que nombre d'alcaloïdes résultent de la putréfaction vénéneuse des matières animales, mais que des ptomaïnes se forment encore dans les phases plus récentes de la putréfaction et qu'elles sont des substances non benzénoïdes. A mesure que la putréfaction s'avance, ces ptomaïnes disparaissent pour faire place aux composés benzénoïdes bien connus, phénol, crésol, acides hydroxyliques, indole, etc.

Dans la première partie de ses recherches (1), Brieger décrit les ptomaïnes fournies : 1° par du cheval putride, du bœuf et du tissu musculaire humain; 2° par du poisson putride; 3° par du fromage putride; 4° par de la colle forte, et 5° par de la levure putride. Dans chaque cas, de grandes quantités de matières ont été mises en opération, et les méthodes employées pour séparer les ptomaïnes ont été choisies de façon à en prévenir autant que possible la décomposition. Les mêmes ptomaïnes ont été isolées du cheval putride, du bœuf et de la chair humaine, mais le premier en a fourni les plus grandes quantités.

Les substances produites par la chair animale ont été la neurine, dont la nature excessivement toxique a été mentionnée plus haut, et une diamine non toxique ($C^5H^{14}N^2$) dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles bien définies ressemblant aux cristaux de l'urée. Cette diamine a été désignée sous le nom de *neuridine*, parce qu'elle semble se trouver dans une certaine relation avec la neurine : bouillie avec de la soude caustique, elle fournit un mélange de diméthylamine et de triméthylamine.

Le poisson putride a fourni une base toxique de la composition de l'éthylènediamine ($C^2H^8N^2$), mais isomère de celle-ci; de la muscarine; une autre base nouvelle, de la formule $C^7H^{17}NO^2$, à laquelle Brieger donne le nom de *gadinine,* de *Gadus collarius,* le poisson employé dans l'expérience, et enfin de la triéthylamine qui avait été obtenue antérieurement de la même source.

Le fromage abandonné à la putréfaction pendant six semaines, a fourni de la neuridine et de la triméthylamine. La gélatine a donné de la neuridine en quantités plus considé-

(1) *Ueber Ptomaïne,* von Prof. Dr L. Brieger, Berlin.

rables que les autres matières employées, de la diméthylamine et des traces d'une substance ressemblant par ses propriétés physiologiques à la muscarine. La levure putride n'a fourni que de la diméthylamine.

Dans la deuxième partie de ses recherches, Brieger décrit les résultats de l'étude des produits basiques de la putréfaction graduelle des restes humains, notamment des organes internes : poumons, cœur, foie, rate, estomac et intestins. Brieger fait surtout ressortir le caractère progressif des modifications. Des cadavres humains abandonnés dans une cave froide pendant 24 à 48 heures, ont fourni de la choline en petite quantité et aucune autre ptomaïne. Après un intervalle plus long, le produit principal a été la neurine ; des traces seulement de choline ont été trouvées; dans quelques cas, on a aussi trouvé de la méthylamine. La putréfaction ayant continué pendant une période de temps plus considérable, la choline a entièrement disparu, et trois nouvelles bases indifférentes au point de vue physiologique ont été isolées, savoir :

Cadavérine	$C^5H^{16}N^2$
Putrescine	$C^4H^{12}N^2$
Saprine	$C^5H^{16}N^2$

Enfin, deux alcaloïdes toxiques se sont formés dans les phases avancées de la putréfaction, mais en quantités trop petites pour être isolés. Il est à remarquer que toutes les bases isolées par Brieger sont des diamines (1). L'étude antérieure des substances albuminoïdes n'a fourni aucune indication sur la formation possible de ces composés et ne suffit pas pour expliquer leur origine.

Dans toutes les expériences qui viennent d'être mentionnées, l'air atmosphérique circulait librement dans les vases qui renfermaient les matières en putréfaction. Dans un troisième mémoire, Brieger décrit brièvement les expériences effectuées sur une grande échelle, expériences dans lesquelles des restes humains, des poissons de différentes espèces et du cheval ont été abandonnés à la putréfaction depuis le mois d'octobre jusqu'au mois de janvier à une température qui variait de 5° à 9° centigrades. Les appareils ont été arrangés de façon à ce que l'air en fût presque entièrement exclu. Dans ces conditions, bien que la cadavérine et la putrescine se soient formées en quantités considérables, aucune ptomaïne fortement toxique n'a été trouvée parmi les produits de putréfaction. Il paraît par conséquent que les ptomaïnes de cette sorte ne prennent naissance que sous l'accès de l'air atmosphérique.

Les résultats les plus importants obtenus par Brieger sont indubitablement ceux qui concernent l'action putréfiante des cultures pures de certaines bactéries. Le *staphylococcus pyogenes aureus* et le *streptococcus pyogenes*, décrits par Rosenbach, n'ont pas fourni d'alcaloïdes toxiques. Par l'intermédiaire du *typhus bacillus* de Koch et Eberth, un alcaloïde toxique de la formule $C^7H^{17}NO^2$ a été obtenu, mais malheureusement en très petite quantité. En employant le microbe, reconnu comme la cause primaire du *tetanus traumatique* chez l'homme, pour provoquer la putréfaction d'un morceau de viande, Brieger a réussi à isoler un alcaloïde $C^{13}H^{30}N^2O^4$, auquel il a donné le nom de *tétanine*. Cet alcaloïde produit chez les animaux tous les symptômes caractéristiques du *tetanus* humain.

Je crois en avoir dit assez pour faire ressortir l'énorme importance des travaux de Brieger.

ALCALOÏDES DE LA PYRIDINE.

La pyridine fut découverte par Anderson en 1857, au cours de ses recherches classiques sur l'huile d'os. La quinoline fut découverte par Gerhardt en 1842.

---

(1) Ladenburg a démontré que la cadavérine de Brieger est identique à la pentaméthylènediamine

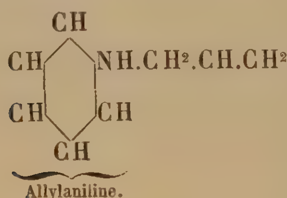
$(NH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.NH^2)$

obtenue par la réduction du cyanure de triméthylène

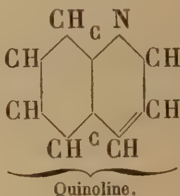
$(NC.CH^2.CH^2.CH^2.CN)$.

La nature de ces substances resta longtemps inexplorée, probablement parce qu'il était bien difficile de les obtenir à l'état pur en quantités plus ou moins considérables. Peu à peu, on reconnut pourtant dans ces alcaloïdes les prototypes des alcaloïdes végétaux et, dans cette qualité, ils acquirent une grande importance. La découverte, par Skraup, d'une méthode très élégante pour préparer synthétiquement la quinoline et ses dérivés, découverte suivie de près d'autres méthodes simples pour préparer les dérivés de la pyridine et de la quinoline, rendirent l'étude de ces alcaloïdes non seulement possible, mais encore très à la mode parmi les chimistes. Le progrès vraiment merveilleux réalisé dans cette branche de la chimie et la littérature spéciale excessivement riche consacrée à cette matière, sont les résultats appréciables de l'état de choses que nous venons d'indiquer.

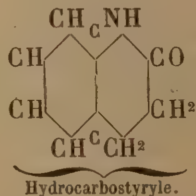
L'idée que la pyridine ressemble à la benzine, qu'en fait elle est de la benzine dans laquelle un atome d'azote est substitué au groupe CH, et que la quinoline est à la naphtaline ce que la benzine est à la pyridine, cette idée est attribuée à Körner, mais je crois qu'elle est due à Dewar : la formule actuellement adoptée de la pyridine a été pour la première fois publiée par ce dernier dans un mémoire lu à la *Royal Society of Edinburg*, le 6 juin 1870 (1). La méthode d'oxydation par le permanganate, qui a rendu de si importants services dans l'étude des dérivés de la pyridine, a aussi été décrite pour la première fois dans ce mémoire. L'hypothèse de Dewar fut confirmée expérimentalement en 1879 quand Koenigs démontra que l'allylaniline se convertit en quinoline en passant sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge, et Bayer réussit à transformer l'hydrocarbostyryle (anhydride orthamidophénylpropionique) en quinoline. La nature de la preuve fournie par ces synthèses en faveur de la constitution de ce qu'on appelle la « chaîne de pyridine » ressort des formules suivantes :



Allylaniline.



Quinoline.



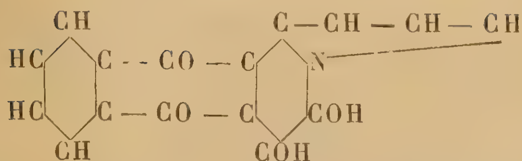
Hydrocarbostyryle.

La méthode synthétique de Skraup fournit un exemple des plus instructifs de ce fait que chaque expérience, quelque peu pratique qu'elle semble de prime abord, a sa valeur. Elle met aussi en lumière la relation intime qui existe entre la théorie et la pratique, et pourrait à jamais réduire au silence les gens soi-disant pratiques qui ne savent rien de la théorie et s'en soucient peu.

En 1877, Prudhomme constata que si la β-nitroalizarine (orange d'alizarine) est chauffée avec du glycérol et de l'acide sulfurique, il en résulte un mélange de deux matières colorantes dont l'une fournit avec les mordants d'alumine une couleur violette, et, avec les mordants de fer, une couleur bleue, l'autre fournit des couleurs brunes.

Bien des gens pratiques traiteraient ce mélange de « saleté » (*dirty mess*) ; mais un chimiste éclairé, M. H. Brunck, de la *Badische Anilin und Soda fabrik*, reprit l'étude de cette matière et réussit non seulement à déterminer les conditions dans lesquelles la couleur bleue se forme, mais encore à en rendre la fabrication industrielle. Cette substance est connue actuellement comme un colorant précieux sous le nom de bleu d'alizarine. Græbe entreprit l'étude scientifique du bleu d'alizarine obtenu par Brunck et arriva ultérieurement à la conclusion que ce colorant a la composition qui correspond à la formule :

(1) Royal Society of Edinburg, *Transact.*, t. 26, p. 189.



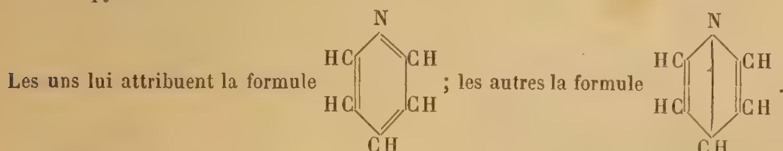
Le bleu d'alizarine est donc un dérivé de l'anthraquinoline, c'est-à-dire qu'il est à l'anthracène ce que la quinoline est à la benzine. Mais ce qui est remarquable, c'est que, dans les *Annales de Liebig*, un mémoire de Skraup sur la « constitution de la cinchonine » suit immédiatement celui de Græbe. Je ne sais pas jusqu'à quel point Skraup a été influencé par le travail de Græbe. Mais, quoi qu'il en soit, ce travail lui a suggéré l'idée que la nitrobenzine peut être tranformée dans la même voie que la nitroalizarine, c'est-à-dire par l'échauffement avec du glycérol et de l'acide sulfurique. C'est ainsi que Skraup a été conduit à découvrir sa méthode pour préparer la quinoline.

Parmi les nombreuses synthèses des dérivés de la pyridine, il en existe une qui appelle surtout notre attention, en raison des conditions particulières dans lesquelles elle s'accomplit. Je parle de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le dérivé acétylique du citrate d'éthyle, action qui a pour résultat, à la température ordinaire, la formation de la *citrazinamide* (1) :

---

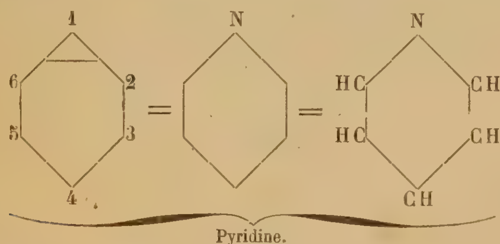
(1) Ruhemann, *Journ. of the Chem. Society*, Trans. 1887, p. 403.

Absolument de même que dans le cas de la benzine, les chimistes ne sont pas d'accord quant à la formule de la pyridine.



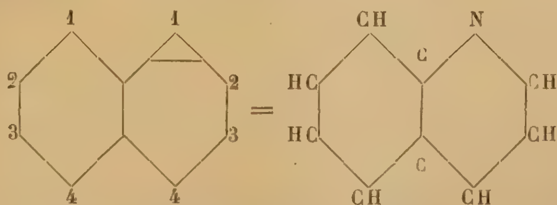
Ruhemann prétend que la formation ci-dessus mentionnée de la *citrazinamide* fournit une preuve évidente en faveur de la seconde formule. Comme toutes les questions de cet ordre, celle-ci a une grande importance ; mais il serait déplacé de la discuter ici. Je ne la mentionne qu'afin d'avoir l'occasion de dire qu'à mon avis, aucune des deux formules ne peut être acceptée.

[Pour simplifier l'impression l'auteur propose de représenter la formule de la pyridine par un simple hexagone, dans lequel une ligne tranversale marque l'angle occupé par l'atome d'azote. Ainsi :

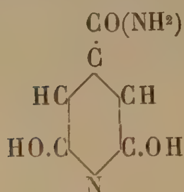


Pyridine.

La quinoline sera représentée par un double hexagone :



Nous ne faisons que mentionner la méthode de l'auteur, et, dans le texte, nous employons, pour la commodité de nos lecteurs, les formules généralement adoptées].



Elle représente de la pyridine dans laquelle deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes OH et un atome par le groupe $CO(NH^2)$. Sa formation peut être symboliquement représentée par les équations suivantes :

$CO.OC^2H^5$ — C — H^2C | $C^2H^5.OC$; $OCH^3.CO$; CH^2 | $CO.OC^2H^5$ $+ 3\,NH^3$

Dérivé acétylique du citrate triéthylique.

$=$ $CO.NH^2$ — C — H^2C | $NH^2.OC$; OH ; CH^2 | $CO.OC^2H^5$ $+ 2\,C^2H^5.OH + CH^3CONH^2$

Amidocitrate d'éthyle.

$CO.NH^2$ — C — H^2C | $NH^2.OC$; OH ; CH^2 | $CO.OC^2H^5$ $=$ $CO.NH^2$ — C — H^2C ; OH ; CH^2 ; OC ; CO ; NH $+ C^2H^5OH$

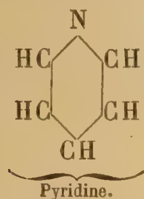
$= H^2O +$ $CONH^2$ — C — H^2C ; CH^2 ; OC ; CO ; N $=$ $CO.NH^2$ — C — HC ; HC ; $HO.C$; $C.OH$; N

Citrazinamide.

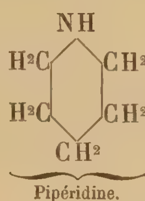
Il nous reste à passer en revue les faits principaux résultant des recherches récentes sur la nature des alcaloïdes végétaux.

Pipéridine, $C^5H^{11}N$. — En 1850, Anderson démontra que cet alcaloïde se produit simultanément avec l'acide pipérique, $C^{12}H^{10}O^4$, par l'hydrolyse de la pipérine, partie constitutive du poivre. La nature de la pipérine n'a pas été déterminée avant 1869, où

Kœnigs réussit à transformer cette substance en pyridine par l'échauffement avec de l'acide sulfurique à 300°. Étant donné que la pipéridine est une amine secondaire et la pyridine une amine tertiaire, les formules suivantes indiquent clairement la relation qui existe entre ces deux substances :



Pyridine.



Pipéridine.

La synthèse de la pipéridine réalisée, en 1886, par Ladenburg à l'aide de la pentaméthylènediamine confirme pleinement la formule ci-dessus. Cette diamine a été préparée par l'action du sodium sur une solution alcoolique bouillante de cyanure de triméthylène :

$$NC.CH^2.CH^2.CH^2.CN + 8\,H = H^2N.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.NH^2.$$

Cyanure de triméthylène. Pentaméthylènediamine.

Déjà, pendant cette opération, une certaine quantité de pentaméthylènediamine se transforme en pipéridine. La transformation devient complète lorsque le chlorhydrate de pentaméthylènediamine est soumis à la distillation sèche.

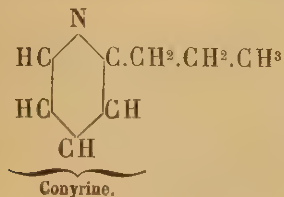
L'acide pipérique, comme l'ont démontré les travaux de Fittig et de ses élèves, est un dérivé de l'acide protocatéchuique ou dihydroxybenzoïque (1,2,4), dont la composition correspond à la formule :

$$CH^2 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} C^6H^3.CH.CH.CH.CH.COOH.$$

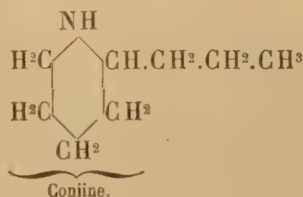
La pipérine est un stimulant stomacal. On affirme que la pyridine diminue l'activité réfléchie de la corde spirale et du centre respiratoire. D'après les expériences de Dewar et Mac Kendrick, la pyridine exercerait une légère action excitante sur les centres nerveux, suivie ordinairement d'une paralysie. La pipéridine paraît agir comme anesthésique local qui paralyse les terminaisons périphériques des nerfs sensitifs. Elle déprime l'action du cœur et la respiration.

Coniine. — La coniine est le principe toxique de la ciguë (*conium maculatum*) dont elle fut isolée pour la première fois par Giesecke en 1827. Jusqu'en 1881, on supposait qu'elle a pour formule $C^8H^{15}N$; mais Hoffmann a démontré que sa composition correspond à la formule $C^8H^{17}N$. Plus tard, en 1884, ce savant a publié un grand nombre d'observations qui résolvent le problème de la constitution de cet alcaloïde.

Désireux de convertir la coniine en octylamine, Hoffmann a fait distiller du chlorhydrate de coniine sur de la poudre de zinc chauffée, mais il a obtenu, à la place de l'octylamine, une base de la formule $C^8H^{11}N = C^8H^{17}N - 6\,H$, qu'il a dénommée *conyrine* et qui est à la coniine ce que la pyridine est à la pipéridine. La conyrine se convertit de nouveau en coniine par l'échauffement avec de l'acide iodhydrique. En l'oxydant, Hoffmann a obtenu l'acide pyridinecarboxylique connu sous le nom d'acide picolinique qui renferme, suivant les recherches de Skraup et Koblenz, le groupe carboxyle dans la position *ortho* vis-à-vis de l'atome d'azote. La conyrine est, par conséquent, la propylpyridine ou l'isopropylpyridine (1,2), et la coniine est l'hexhydrure de cette combinaison :



Conyrine.



Coniine.

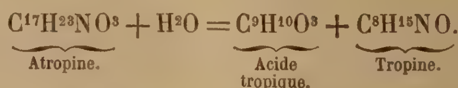
La synthèse de la coniine est la partie la plus intéressante de l'histoire de cet alcaloïde.

Ainsi que l'on sait, d'après les recherches de Hoffmann, la méthylaniline se convertit à une température élevée en la toluidine isomère. Ce fait a décidé Ladenburg à chercher à préparer la propylpyridine et l'isopropylpyridine en chauffant de la pyridine avec des iodures de propyle et d'isopropyle, mais il n'a réussi qu'à obtenir le composé isopropylique. L'hydrure de celui-ci ressemblait beaucoup à la coniine par son action physiologique, mais en différait en d'autres points. Ceci rendait probable la supposition que la coniine est le composé propylique.

Pour préparer l'orthopropylpyridine, on a commencé par préparer la méthylpyridine pure (1,2, ou α-picoline) à l'aide de l'huile d'os. La méthylpyridine a été convertie en allylpyridine par l'échauffement avec la paraldéhyde, et finalement l'allylpyridine ainsi obtenue a été convertie par hydrogénation en propylpyridine (1,2). Le produit obtenu différait de la coniine naturelle en ce qu'il n'exerçait aucune action sur la lumière polarisée et par le point de fusion de son chlorhydrate qui était à 204°, tandis que le chlorhydrate de coniine est fusible à 208°; par toutes leurs autres propriétés, les deux substances ne se distinguaient point l'une de l'autre. On a donc essayé d'obtenir une modification de la propylpyridine qui pût agir sur la lumière polarisée, et on s'est servi dans ce but de la méthode employée antérieurement par d'autres chimistes, méthode qui consiste à laisser pousser du moisi dans la solution sous examen. Ces essais ont été infructueux bien que, dans d'autres cas, cette méthode ait fourni d'excellents résultats. On a alors transformé l'alcaloïde en dextro-tartrate acide. Par l'addition à la solution bien concentrée de celui-ci de quelques fragments de dextro-tartrate acide de coniine naturelle, il s'est produit une cristallisation, et les cristaux ainsi obtenus, dûment purifiés, ont fourni un produit optiquement actif dont le pouvoir rotatoire α_D est égal à 13,87, tandis que celui de la coniine naturelle est $\alpha_D = 13{,}79$. Le chlorhydrate de l'alcaloïde obtenu synthétiquement a le même point de fusion que le chlorhydrate de coniine naturelle. La méthylpyridine (α-picoline) pouvant être préparée sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des sources naturelles, il se trouve que Ladenburg a indiqué le moyen d'obtenir la coniine par des procédés purement artificiels. Dans les annales de la science chimique, nous ne trouvons pas d'exemple plus brillant de la haute perfection des méthodes chimiques modernes.

L'action physiologique de la pipéridine a été mentionnée plus haut. M. le docteur Sauder Brunton affirme qu'une relation curieuse semble exister entre l'action physiologique de la pipéridine et celle de la coniine : le premier alcaloïde agit principalement sur les terminaisons périphériques des nerfs sensitifs, en les paralysant, tandis que le second paralyse les portions correspondantes des nerfs moteurs.

Atropine. — Cet alcaloïde qui est un poison violent est retiré des feuilles de la belladone (*atropa belladonna*). Son action physiologique la plus remarquable est celle qu'il exerce sur l'œil en déterminant la dilatation de la pupille. Par l'hydrolyse, l'atropine fournit de l'acide tropique et la tropine :



$$\underbrace{C^{17}H^{23}NO^3}_{\text{Atropine.}} + H^2O = \underbrace{C^9H^{10}O^3}_{\text{Acide tropique.}} + \underbrace{C^8H^{15}NO}_{\text{Tropine.}}$$

L'acide tropique n'est autre que l'acide *phénylhydroxhypropionique*,

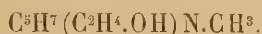
$$CH^2(OH).CH(C^6H^5).COOH.$$

La relation précise qui existe entre l'atropine et ses produits d'hydrolyse n'est pas connue : l'atropine est probablement un sel éthéré. Ladenburg a démontré que l'atropine peut être reproduite en faisant digérer du tropate de tropine au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique étendu. En remplaçant l'acide tropique par d'autres acides, — tels que l'acide benzoïque, l'acide mandélique (phénylhydroxyacétique), l'acide cinnamique, — il a préparé un grand nombre de composés qui se rattachent à l'atropine, et qu'il

propose d'appeler *tropéines*. Il est pourtant remarquable que l'*homatropine* $C^{16}H^{21}NO^3$, l'homologue inférieur de l'ontropine préparé avec l'acide mandélique, agit aussi puissamment que l'atropine, mais l'effet qu'elle produit est moins persistant et dure de 12 à 24 heures au lieu de huit jours. L'homatropine est aussi un poison beaucoup moins violent que l'atropine. C'est pourquoi, en mettant à la disposition des oculistes l'homatropine, la chimie synthétique fournit une substance qui, dans bien des cas, est préférable à l'alcaloïde naturel. Cet exemple fait bien prévoir la nature des services que la chimie pourra rendre à la médecine et, par conséquent, à l'humanité, quand les recherches seront poussées assez loin dans la voie que nous examinons dans le présent mémoire.

La cinnamyltropéine $C^{17}H^{21}NO^2$ exerce une action très faible sur la pupille, mais constitue un poison très violent.

La constitution de la tropine ne peut pas être considérée comme définitivement déterminée. Ladenburg affirme, en se basant sur des expériences que nous allons relater, qu'elle est un dérivé de la tétrahydropyridine, ayant pour formule :



$$C^5H^7(C^2H^4.OH)N.CH^3.$$

Sous l'action des acides, et surtout sous celle de l'acide sulfurique concentré, la tropine perd facilement les éléments d'une molécule d'eau pour se convertir en tropidine, $C^8H^{13}N$. La relation entre la tropine et la pyridine a été établie par cette observation que, par l'échauffement à 16°,5 du bromhydrate de tropidine avec cinq fois sa proportion moléculaire de brome, il se forme de la dibromopyridine et du bromure d'éthylène.

La tropine jouit des propriétés d'une base tertiaire. L'atome de son azote est uni à un groupe méthyle ; ce qui est démontré par le fait que le méthyliodure, préparé avec la tropidine et l'iodure de méthyle, fournit de la *diméthylamine* étant décomposé par les alcalis :

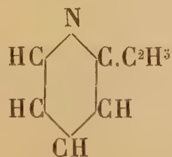
$$C^8H^{13}N.CH^3I + KHO = NH(CH^3)^2 + C^7H^{10}O + KI.$$

Chauffée avec l'acide iodhydrique et le phosphore, la tropine se convertit en iodure de tropine $C^8H^{15}NI^2$. Ce composé n'échange qu'un seul de ses atomes d'iode contre un atome de chlore, étant mis en digestion avec du chlorure d'argent, bien qu'il perde tous les deux atomes d'iode, étant bouilli avec une solution d'azotate d'argent. A cet égard, il ressemble à l'iodure $C^5H^{13}NI^2$ obtenu de la choline, et au bromure formé par la combinaison de triméthylamine et de bromure d'éthylène.

En faisant digérer de l'iodure de tropine avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme de l'hydrotropidine $C^8H^{15}N$. La distillation du chlorhydrate d'hydrotropidine dans un courant de gaz chlorhydrique fournit de la *norhydrotropidine* $C^7H^{13}N$. La norhydrotropidine est une base secondaire, et sa formation fournit une autre preuve de ce que l'atome d'azote de la tropine est combiné à un groupe méthyle. Lorsque le chlorhydrate de norhydrotropidine est distillé avec de la poudre de zinc, il se produit une décomposition semblable à celle qui a lieu dans le cas de la coniine, décomposition dont il résulte une base pyridinique ayant pour formule :

$$C^7H^9N = C^7H^{13}N - 4H.$$

Cette base n'est autre que l'α-éthylpyridine (ou 1,2) :



ce qui fait croire que la chaîne latérale C^2H^4OH, qui existe probablement dans la tropine, se trouve dans la position *ortho* vis-à-vis de l'atome de l'azote.

Hyoscyamine et *hyoscine*. — Ces alcaloïdes sont isomères de l'atropine et lui ressemblent dans leur action physiologique. L'hyoscyamine, qui s'obtenait primitivement de

l'*Hyoscyamus niger*, se trouve aussi avec l'atropine dans l'*Atropa belladonna*. Le *Datura stramonium* renferme les deux alcaloïdes, mais l'hyoscyamine en est le produit principal, tandis que l'*Atropa belladonna* fournit principalement de l'atropine (1). L'hyoscine se rencontre avec l'hyoscyamine dans l'*Hyoscyamus* (2). L'alcaloïde connu sous le nom de *duboisine* et qui est retiré de la plante australienne *Duboisia myoporides*, s'est trouvé être, d'après les recherches de Ladenburg, de l'hyoscyamine impure (3). Tout récemment, Ladenburg examina un autre échantillon de *duboisine* et trouva qu'il était composé d'hyoscine (4).

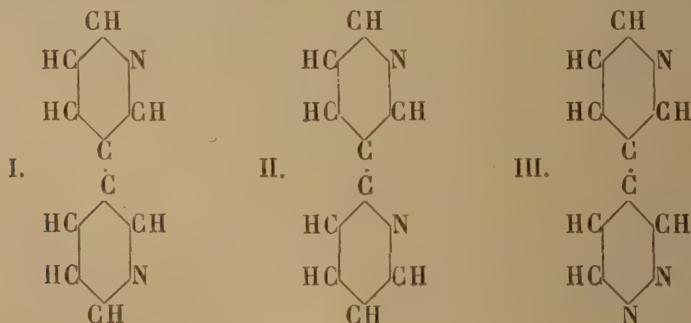
L'hyoscyamine donne les mêmes produits d'hydrolyse que l'atropine. Avec ces produits, Ladenburg a préparé de l'atropine. Il paraît donc que la relation entre ces deux alcaloïdes doit revêtir un caractère intime. L'hyoscine fournit à l'hydrolyse de l'acide tropique et un isomère de la tropine, la pseudotropine.

Cocaïne. — La cocaïne, qui a récemment acquis une si grande notoriété dans la chirurgie, appartient aussi à la classe d'alcaloïdes *mydriatiques* (c'est-à-dire provoquant la dilatation de la pupille). A l'hydrolyse, elle fournit de l'acide benzoïque, de l'alcool méthylique et de l'ecgonine (Lossen) :

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2\,H^2O = C^7H^6O^2 + CH^4O + C^9H^{15}NO^3.$$

La cocaïne a été préparée par la méthylation de la *benzoylecgonine* qui accompagne la cocaïne dans les feuilles de *coca*. L'*ecgonine* possède des propriétés phénoliques. Sa constitution n'est pas encore déterminée.

Nicotine, $C^{10}N^2H^{14}$. — Cet alcaloïde paraît appartenir à un type d'alcaloïdes peu commun. Les agents oxydants peu énergiques retirent à la nicotine quatre atomes d'hydrogène, mais les oxydants plus énergiques la transforment en acide nicotinique qui est de l'acide pyridinecarboxylique dans lequel le groupe COOH se trouve vis-à-vis de l'atome d'azote dans la position *méta*. Il semble donc probable que la nicotine est l'hexhydrure d'un *dipyridyle* dont il n'existe que trois modifications capables de fournir, par l'oxydation, de l'acide nicotinique :



Le dipyridyle représenté par la première formule ne fournit par l'oxydation que de l'acide nicotinique; celui représenté par la deuxième formule peut aussi fournir de l'acide picolinique qui, en raison de son instabilité, peut échapper à l'analyse; enfin, le dipyridyle représenté par la troisième formule semble devoir fournir de l'acide pyridine-carboxylique (1,4) qui est très stable (5).

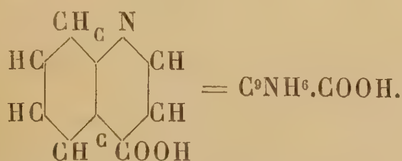
La probabilité que la première et la deuxième formules représentent le dipyridyle dont se dérive la nicotine, est donc assez considérable. En réduisant à l'aide de l'étain

(1) Ladenburg, *Berichte*, 1880, livr. 380, p. 909.
(2) *Ibid.* 1880, p. 1549 ; 1881, p. 1870; 1884, p. 151.
(3) *Ibid.* 1880, p. 257.
(4) *Ibid.* 1887, p. 1661.
(5) Weidel a obtenu cet acide en très petite quantité et suppose que la nicotine est peut-être un mélange de plusieurs substances isomères.

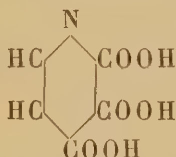
et de l'acide chlorhydrique le dipyridyle obtenu par l'action du sodium sur la pyridine, Weidel et Ruffo ont préparé une isonicotine dont les propriétés toxiques sont beaucoup moins prononcées que celles de la nicotine. Cette isonicotine est probablement un dérivé du paradipyridyle, étant donné que le dipyridyle est converti par l'oxydation en acide pyridinecarboxylique (1,4).

De même, Skraup et Vorthmann ont préparé un second isomère de la nicotine, — la *nicotidine*, — avec le dipyridyle représenté par la première des trois formules ci-dessus. La nicotidine semble être un violent poison.

Alcaloïdes des quinquinas. — Des nombreux alcaloïdes qui s'obtiennent des quinquinas, la quinine et la cinchonine ont été jusqu'ici l'objet principal des études. Malgré cela, la constitution de ces deux substances est bien loin d'être définitivement établie. Toutes les deux dérivent de la quinoline. Pour la cinchonine $C^{19}H^{22}N^{2}O$, ceci résulte de ce fait que, par l'oxydation à l'aide de la liqueur chromique, elle se convertit en acide *cinchonique* qui est l'acide quinolinecarboxylique :

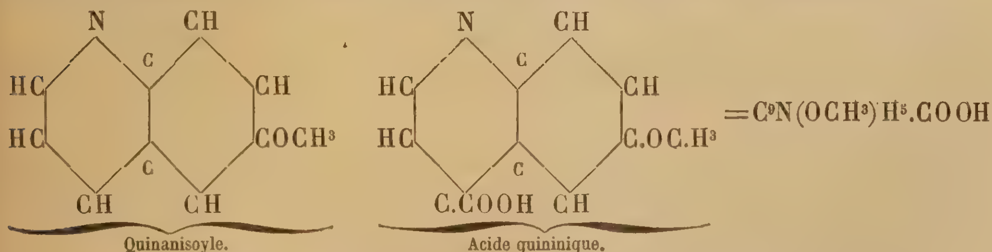


La quinine fournit, dans les mêmes conditions, de l'acide quininique $C^{11}H^{9}NO^{3}$. Les deux acides donnent le même acide pyridinetricarboxylique, étant oxydés par le permanganate :



Il est donc évident que la différence de composition entre l'acide cinchonique et l'acide quininique est due à la présence d'un radical dans le noyau benzénique de la quinoline. La formation de chlorure de méthyle et d'acide xanthoquinique $C^{10}H^{7}NO^{3}$, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide quininique, et la décomposition de l'acide xanthoquinique en acide carbonique et hydroxyquinoline prouvent que ce radical est le méthoxyle $CH^{3}O$. L'acide quininique se scinde d'une façon analogue par l'échauffement en acide carbonique et méthoxyquinoline ou quinanisoyle.

L'hydroxyquinoline et la méthoxyquinoline ainsi obtenues sont respectivement identiques aux composés préparés synthétiquement, d'après la méthode de Skraup, avec le *paramidophénol* $C^{6}H^{4}(NH^{2}).OH$ et le *paramidoanisoyle* $C^{6}H^{3}(NH^{2})OCH^{3}$ et, par conséquent, la constitution de l'acide quininique se trouve entièrement déterminée :



En déduisant $C^{9}NH^{6}$ de la formule de cinchonine et $C^{10}NH^{8}O$ de celle de la quinine, la différence, $C^{10}NH^{16}O$, représente la composition du groupe qui est combiné à la quinoline dans la cinchonine, et à la méthoxyquinoline ou quinanisoyle dans la quinine ; et il n'est pas improbable que ce groupe est combiné à la quinoline par un de ses atomes de carbone et se trouve dans la position *para* vis-à-vis de l'atome d'azote. Nous n'avons

pas de raison pour supposer que la structure du groupe $C^{10}NH^{16}O$ est différente dans les deux alcaloïdes.

A côté de l'acide cinchonique ou quininique, un mélange complexe de produits est obtenu quand la cinchonine ou la quinine est soumise à l'oxydation. Skraup, auquel nous devons la connaissance des faits sur lesquels est basée la détermination de la constitution des alcaloïdes de cinchonine, relate avoir réussi à séparer ceux-ci et, dans sa notice préliminaire (1), il dit avoir isolé, parmi d'autres produits, une base de la composition $C^9H^{17}NO^2$, laquelle fournit, à la distillation avec de la poudre de zinc, de l'éthylpyridine identique à celle obtenue de la cinchonine par d'autres chimistes. Il est très probable que le groupe $C^{10}NH^{16}O$ renfermé dans la cinchonine et dans la quinine dérive de la pyridine, et que, par conséquent, les deux alcaloïdes renferment un noyau de pyridine à côté du noyau de quinoline.

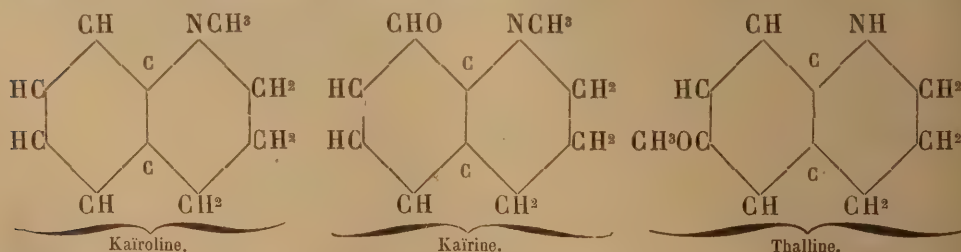
Nous avons admis plus haut que le noyau de quinoline se trouve en présence à l'état non réduit. Mais, d'après la quantité d'hydrogène contenue dans la cinchonine et la quinine, il est certain que, soit le noyau de quinoline, soit celui de pyridine se trouve réduit à l'état de tétrahydrure. Par un raisonnement très ingénieux, Skraup arrive à la conclusion que c'est probablement le premier qui est réduit. On peut résumer comme il suit la manière de voir de Skraup :

La quinanisoyle se transforme facilement en un tétrahydrure lorsque l'on fait digérer avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On a donné à ce tétrahydrure le nom de *thalline*, en raison de la coloration verte qui est produite dans ses solutions par les agents oxydants, mais non par le chlore et l'ammoniaque. La thalline est un antipyrétique très fort; elle ne possède pas de fluorescence. Le quinasoyle lui-même est un antipyrétique faible ; il présente une fluorescence et, de plus, se comporte comme la quinine avec l'eau chlorée et l'ammoniaque. C'est donc cette ressemblance avec la quinine que le quinasoyle perd en se transformant, par réduction, en tétrahydrure ou thalline. D'autre part, la quinine peut aussi être réduite et fournit un produit qui se comporte exactement comme la thalline avec les agents oxydants. Ce fait indique aussi la présence, dans la quinine, d'un noyau non réduit de quinoline.

Substituts de la quinine. — La découverte des méthodes synthétiques pour préparer la quinoline et ses dérivés a beaucoup stimulé l'étude de l'action physiologique de différents dérivés quinoliques. Les travaux de Dewar et Mac Kendrick ont, paraît-il, appelé surtout l'attention sur les dérivés tétrahydrés, ayant fait ressortir que l'activité physiologique était plus puissante dans les bases qui renfermaient une plus grande proportion d'hydrogène.

En 1881, Otto Fischer a préparé le dérivé tétrahydré de l'hydroxyquinoline et a remplacé l'atome d'hydrogène du groupe NH par le groupe méthyle. Le composé ainsi obtenu s'est trouvé être un antipyrétique puissant et a acquis une certaine renommée dans la pratique médicinale sous le nom de *kaïrine*.

Hoffmann et Kœnigs ont préparé la tétraquinoline méthylée qui a aussi été proposée comme antipyrétique sous le nom de *kaïroline*. La thalline, isomère de la kaïrine, préparée par Skraup avec le quinanisoyle, possède aussi des propriétés antipyrétiques. Les formules des trois composés sont les suivantes :

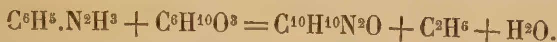


Kaïroline. Kaïrine. Thalline.

(1) *Monatschefte*, 1886, p. 517.

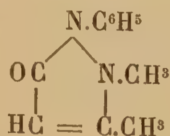
Quelques observations, indiquant la relation entre la constitution et l'activité physiologique des alcaloïdes ont été faites au cours de ces recherches et ont amené l'introduction de quelques-unes de ces substances dans l'usage médical. C'est ainsi que Filehne, qui a étudié l'action physiologique de l'hydroquinoline et de ses dérivés, a trouvé que cette base et la méthoxyquinoline formée possèdent des propriétés toxiques. Leurs tétrahydrures manifestaient une certaine ressemblance avec la quinine, mais produisaient des effets secondaires préjudiciables. Par la substitution, dans les tétrahydrures, du groupe méthyle ou éthyle à l'hydrogène du groupe NH — auquel, d'après les données chimiques, il faut attribuer leur activité physiologique — des antipyrétiques puissants ont été obtenus, qui étaient exempts des défauts que présentait l'hydroquinoline. Le chlorhydrate de tétrahydroquinoline agit plus puissamment que le sel quinolinique, mais il n'a pas pu être rendu à l'usage médicinal à cause d'effets locaux prononcés qu'il produit; le sel ammonique quaternaire $C^9NH^{10}(CH^3)^2Cl$ obtenu de ce chlorhydrate, qui a une forte saveur amère, de même que les autres composés de cette classe, manifeste une action semblable à celle du curare. Les dérivés méthylique et éthylique de la quinoline ont pourtant été reconnus comme antipyrétiques qui ne produisent pas les effets subsidiaires désagréables qui caractérisent la base dans laquelle l'atome d'hydrogène du groupe NH n'a pas été remplacé. La kaïroline se distingue à son désavantage de la kaïrine par sa saveur amère très prononcée. La kaïroline, l'éthoxyméthyltétrahydroquinoline et l'hydroxyéthyltétrahydroquinoline, qui présentent toutes une ressemblance avec la quinine, diffèrent quant à l'espace de temps pendant lequel persiste leur action physiologique; l'effet le plus persistant est produit par l'éthoxyméthyltétrahydroquinoline. Le quinanisoyle de Skraup est beaucoup moins actif au point de vue physiologique que son tétrahydrure, la thalline. Le composé hydroxylique, avec lequel la thalline est préparée, est toxique, mais perd ses propriétés toxiques et se convertit en un antipyrétique lorsque l'atome d'hydrogène du groupe OH — et non celui du groupe NH — est remplacé par le groupe méthyle.

Dans ces dernières années, le nombre d'antipyrétiques a été augmenté par l'*antipyrine*, substance préparée par Knorr. L'antipyrine s'obtient en méthylant le composé formé par la combinaison d'acétoacétate d'éthyle et de phénylhydrazine, suivant l'équation :



$$C^6H^5.N^2H^3 + C^6H^{10}O^3 = C^{10}H^{10}N^2O + C^2H^6 + H^2O.$$

Sa constitution peut être représentée par la formule :

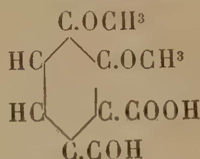


Suivant Lauder Brunton (*Pharmacology*, 3e éd., p. 825), l'antipyrine s'emploie : « Dans les maladies fébriles en général. Elle semble spécialement utile dans la fièvre typhoïde et la phtisie, mais elle rend aussi des services dans la fièvre chirurgique, la pleurésie et la pneumonie ».

L'ardeur des chercheurs de nouveaux antipyrétiques plus ou moins coûteux s'arrêta, il y a peu de temps, tout court, grâce à la découverte de ce fait qu'une substance aussi commune que l'est l'*acétanilide* préparée en faisant digérer de l'aniline avec de l'acide acétique, est préférable à tous les antipyrétiques artificiels jusqu'ici découverts : un quart de grain d'acétanilide produit le même effet qu'un grain d'antipyrine. C'est à l'acétanilide que l'on a donné le nom d'*antifébrine*.

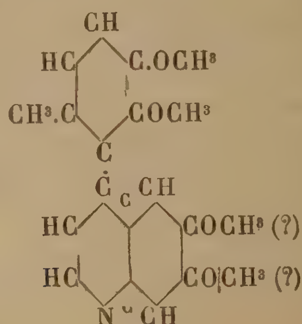
Alcaloïdes de l'opium. — Le pavot, ainsi que l'on sait, fournit plusieurs alcaloïdes : la narcotine, la papavérine, la codéine, la morphine, la thébaïne, et d'autres d'une importance moins considérable, qui sont remarquables par la variété des types qu'ils représentent.

Narcotine, $C^{22}H^{25}NO^7$. — Cet alcaloïde fournit à l'hydrolyse de la méconine et de l'hydrocotarnine, ou de l'acide opianique et de la cotarnine, par l'action combinée des agents hydrolysants et oxydants. L'acide opianique est le dérivé (1,2,4) de l'acide dihydrobenzoïque (protocatéchuique) de la constitution :



La cotarnine, $C^{12}H^{13}NO^3$, est un composé très remarquable ; sa relation à la pyridine a été établie par sa transformation en acide cinchomeronique, l'un des acides pyridindicarboxyliques, et aussi par sa transformation en dibromopyridine. Un grand nombre de dérivés intermédiaires en ont été obtenus, mais les données recueillies ne suffisent pas encore pour fixer définitivement sa constitution (1).

Papavérine, $C^{20}H^{21}NO^4$. — En se basant sur l'étude des produits d'oxydation de cet alcaloïde, Goldschmidt (2) arrive à la conclusion que c'est un dérivé de la phénylquinoline qui a pour formule :



La position des deux groupes OCH^3 dans le noyau de quinoline n'est pas encore déterminée.

Codéine, $C^{18}H^{21}NO^3$; *Morphine*, $C^{17}H^{19}NO^3$. — D'après Becket et Wright, la morphine est une dérivé dihydroxy et la codéine un dérivé monohydroxy. Grimaux a réussi à convertir la morphine en codéine par l'action de la soude caustique et de l'iodure de méthyle. Les *homocodéines*, qui diffèrent de la codéine d'une façon intéressante quant à leur action physiologique, peuvent être préparées à l'aide d'autres iodures. Les résultats les plus remarquables qui aient été jusqu'ici obtenus sont ceux de Gerichten et Schrötter, résultats qui semblent indiquer que la morphine et la codéine sont des dérivés du phénanthrène, isomère de l'anthracène (3).

Thébaïne, $C^{19}H^{21}NO^3$ — La thébaïne est, d'après les expériences de W. C. Howard, une base tertiaire de la formule $C^{17}H^{15}NO(OCH^3)$. Elle se convertit en morphothébaïne, $C^{17}H^{15}NO(OH)^2$ par l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Suivant les recherches récentes de Howard et Roser (4), il paraît probable que la thébaïne peut être rapportée à la thébaïne. De la facilité avec laquelle l'hydroxyde préparé avec la méthiodure de thébaïne subit la décomposition, ces chimistes tirèrent la conclusion que l'azote dans la thébaïne ne fait pas partie d'un noyau pyridinique : les combinaisons formant noyau paraissent devoir être deux fois additionnées d'iodure de paraffine pour donner l'hy-

(1) V. Gerichten, *Liebig's Annalen*, livr. 210, p. 79 ; livr. 212, p. 165.
(2) *Monatshefte*, 1885, p. 372, 667, 954 ; 1886, p. 485.
(3) *Berichte*, 1882, p. 1484 et 2179.
(4) *Berichte*, 1886, p. 1596.

droxyde qui se décompose, par l'échauffement, de la façon qui est caractéristique pour les hydroxydes des dérivés quaternaires de l'ammonium.

Ce que nous avons dit dans le présent mémoire n'est qu'une faible esquisse de notre connaissance des alcaloïdes ; mais j'espère qu'elle suffit pour mettre en lumière l'importance des résultats que les recherches effectuées dans cette voie ont déjà fournis et sont encore appelées à fournir.

Je ne connais aucune autre branche de la chimie qui présente des problèmes aussi nobles et aussi intéressants, car il est indubitable que, quand nous aurons réussi à déterminer la structure typique des alcaloïdes et acquis la connaissance de la nature de leur véritable fonction physiologique, le pouvoir que nous possédons d'adoucir les souffrances de l'humanité sera augmenté dans d'énormes proportions.

REVUE INDUSTRIELLE ET BREVETS DIVERS

Brevet M n° 4924.

Inscrit le 6 janvier 1887. — Exposé le 21 juillet 1887.

Perfectionnement dans la préparation du sel de soude ou du bicarbonate de sodium avec la soude brute du procédé Leblanc ou avec le sulfure de sodium brut, ou avec le bicarbonate de sodium brut du procédé à l'ammoniaque.

Par Nicl. Mathieson et Josef. Hawliczek, à Liverpool.

Objet du brevet :

Addition aux lessives d'où l'on précipite le bicarbonate de sodium par l'acide carbonique, de dissolutions de sulfate ou de chlorure de sodium qui favorisent la séparation du bicarbonate.

Description :

Si l'on ajoute à la dissolution d'un chlorure ou d'un sulfate alcalin, convenablement concentrée, une lessive de soude brute (du procédé Leblanc) ou une liqueur de sulfure de sodium, et que l'on dirige dans ce mélange un courant de gaz carbonique, presque toute la soude réduite, — la soude à l'état de sulfures, oxysulfures, etc., — se sépare à l'état de bicarbonate pur cristallin, que l'on sépare très facilement par le filtre à vide de la liqueur de sulfate ou de carbonate.

Le bicarbonate recueilli est lavé, sur filtre, avec une petite quantité d'eau froide : il est alors quasiment pur.

Pour le traitement des lessives brutes de soude Leblanc, nous employons des solutions à 16-19 pour 100 de chlorure de sodium.

Pour traiter les sulfures de sodium bruts, on les dissout directement dans des liqueurs salées de la concentration ci-dessus (16-19 pour 100 $NaCl$).

On traite, dans l'un et l'autre cas, par un courant de gaz carbonique. Ce gaz précipite d'abord certaines impuretés (chaux et oxydes métalliques divers) : aussi convient-il d'interrompre le passage du gaz lorsque l'on s'aperçoit, à certains signes, que la précipitation du bicarbonate est imminente : on filtre alors, puis on traite par CO^2 jusqu'à parfaite séparation de $NaH.CO^3$.

Le principe de ce procédé s'applique également à la purification de la soude à l'ammoniaque. Le bicarbonate brut est légèrement calciné ; l'ammoniaque et le gaz carbonique qui se dégagent sont recueillis pour servir à des opérations ultérieures. On

reprend le produit formé en grande partie à l'état de carbonate neutre par une eau salée à 16-19 pour 100 NaCl et l'on traite celle-ci, comme précédemment, par le gaz carbonique.

Les mêmes liqueurs de chlorure ou de sulfate de sodium peuvent servir un grand nombre de fois à la purification des soudes brutes; on y rajoute les eaux de lavage de bicarbonate précipité, concentrées au préalable.

Brevet L n° 4237.

Inscrit le 12 avril 1887. — Exposé le 4 août 1887.

Procédé de préparation de blanc de plomb.

Par le docteur J. Loewe, à Frankfurt-sur-Mein.

Objet du brevet :

Préparation de carbonate basique de plomb (céruse) en précipitant des sels solubles de plomb par un carbonate ou bicarbonate alcalin, puis en traitant le carbonate neutre de plomb, ainsi obtenu, par un sel de plomb à excès de base, tel que l'acétate basique de plomb.

Description :

Première opération. — Préparation du carbonate neutre de plomb.

On dissout dans :

Eau	250 à 300	parties.
Acétate de plomb neutre	50	—
ou nitrate de plomb neutre	43,6	—

et l'on dissout peu à peu, dans la liqueur, en remuant continuellement :

Bicarbonate de sodium sec	28	parties.
ou bicarbonate de potassium sec	26,4	— (1)
ou bicarbonate d'ammonium	21	—

On peut aussi précipiter le carbonate de plomb en mélangeant la dissolution plombique avec une liqueur préparée avec :

Carbonate de sodium sec	8	parties.
Eau chaude	8	—

ou bien :

Carbonate de potassium sec	10	parties.
Eau	10	—

et rajouter après coup, en agitant soigneusement :

Bicarbonate de sodium sec	9 à 10	parties.
ou bicarbonate de potassium	12	—

On laisse se déposer le carbonate de plomb formé et l'on décante la liqueur claire. On lave par décantation. Les liqueurs réunies sont concentrées à cristallisation et fournissent, comme produit accessoire, des acétate ou nitrate sodique ou potassique.

On lave encore une ou deux fois avec de l'eau qu'on laisse écouler.

---

(1) Cette donnée est sans doute inexacte. D'après le rapport équivalent, il faudrait, pour remplacer 28 parties de bicarbonate de sodium, 33,4 parties de bicarbonate de potassium sec et pur.

Deuxième opération. — Transformation du carbonate de plomb neutre, en carbonate basique.

Dans un vase muni d'un couvercle et d'un agitateur, on dissout :

Acétate de plomb neutre	25	parties.
Dans eau	125 à 150	—

et l'on ajoute à la liqueur

Litharge finement pulvérisée	15	parties.

Après 8 à 10 heures de digestion à la température ordinaire, on élève la température jusqu'à ce que toute la litharge soit dissoute et qu'il n'y ait plus comme fond qu'un léger précipité blanc.

On décante soigneusement la liqueur claire et on l'ajoute peu à peu, en remuant, au carbonate produit dans la première opération. Après quelques heures de digestion, on jette sur filtre le blanc de plomb formé, on l'exprime soigneusement à la presse et on le sèche à basse température. Le liquide mère contient l'acétate neutre de plomb régénéré ; il suffit d'y dissoudre à nouveau de la litharge pour le rendre apte à transformer une nouvelle portion de carbonate neutre en carbonate basique.

L'analyse du blanc de plomb préparé suivant le procédé ci-dessus a donné :

Oxyde de plomb	86.185	pour 100.
Acide carbonique	11.270	Perte à la calcination : 13.815 pour 100.
Eau	2.545	
	100.000	

Brevet D n° 2994.

Inscrit le 9 avril 1887. — Exposé le 15 août 1887.

Séparation du chlorure de sodium de matières premières très impures.

Par P. Degener, à Berlin.

Objet du brevet :

Séparation du chlorure de sodium d'avec d'autres sels qui l'accompagnent dans certaines matières premières en traitant la liqueur saline par une dissolution de chlorure de calcium concentrée, de poids spécifique 1.1 ; le chlorure de sodium se précipite, en raison de sa faible solubilité, dans les solutions de chlorure de calcium refroidies.

Description :

Pour dissoudre le sel brut, par exemple les sels gemmes impurs, on emploie, au lieu d'eau ordinaire, une dissolution de chlorure de calcium de poids spécifique 1.1, qui dissout à chaud beaucoup de chlorure de sodium. Par le refroidissement, la liqueur dépose une grande quantité de ce sel à l'état presque chimiquement pur.

La liqueur mère, qui contient à côté du chlorure de calcium et du chlorure de sodium les autres sels solubles de la matière traitée, comme par exemple les chlorures de magnésium, de métaux lourds, etc., est ramenée presqu'à son état initial par un traitement à la chaux vive ou éteinte. La magnésie se sépare tandis que la liqueur s'enrichit en chlorure de calcium.

Le sulfate de magnésie de la matière première se trouve dès la lixiviation transformé en chlorure par double décomposition avec le chlorure de calcium. Il en est de même du sulfate de sodium ; et la double décomposition est d'autant plus complète que le sulfate de calcium est à peu près insoluble dans les solutions de chlorure de calcium.

Brevet R n° 4068.

Préparation de l'hydroxylamine à l'aide des hydroxylaminedisulfonates alcalins.

Par le docteur F. Raschig, à Ludwigshafen-sur-Rhin.

Objet du brevet :

1°) Préparation d'hydroxylaminedisulfonate de potassium, consistant à traiter, en liqueur refroidie vers 0°, 2 molécules de bisulfite de sodium par 1 molécule de nitrite de sodium, puis à transformer l'hydroxylaminedisulfonate de sodium ainsi obtenu en sel potassique peu soluble par double décomposition avec un sel de potassium bien soluble.

2°) Préparation directe de l'hydroxylaminedisulfonate potassique, consistant à faire réagir, en solutions concentrées à basse température, 2 molécules de bisulfite de potassium sur 1 molécule de nitrite de potassium.

3°) Préparation d'hydroxylaminedisulfonate de potassium, consistant à traiter une dissolution concentrée de 2 molécules d'hydrate de potassium (ou 1 molécule de carbonate) et de 2 molécules de nitrite alcalin, par le gaz sulfureux jusqu'à refus.

4°) Préparation d'hydroxylamine consistant à saponifier l'acide hydroxylaminedisulfonique obtenu suivant (1) (2) ou (3) en chauffant ses sels alcalins en solution aqueuse pendant plusieurs heures à 100° ou pendant un temps plus court à 130° en autoclave. Séparation du sulfate d'hydroxylamine par cristallisation fractionnée d'avec le sulfate alcalin moins soluble.

5°) Préparation d'hydroxylamine consistant à substituer d'abord 1 groupe SO^3H par H en hydratant l'acide hydroxylaminedisulfonique au moyen d'acide dilué — acide chlorhydrique ou sulfurique. En introduisant un sel alcalin de l'acide disulfonique dans une liqueur maintenue acide, on obtient l'acide hydroxylamine monosulfonique que l'on achève de saponifier en faisant bouillir pendant quelques heures la solution aqueuse de son sel alcalin ou en la chauffant à 130° en vase clos. On isole comme précédemment le sulfate d'hydroxylamine.

Description :

Si l'on ajoute à du nitrite de sodium, solide ou dissous dans l'eau, la quantité de bisulfite de sodium indiquée par l'équation :

$$NaAzO^2 + 2H.SO^3Na = OH.Az(SO^3Na)^2 + Na.OH$$

et maintenant la température voisine de 0° avec de la glace, on obtient, suivant la réaction ci-dessus, une dissolution d'hydroxylaminedisulfonate de sodium et de soude caustique.

En ajoutant à cette liqueur un sel de potassium bien soluble, chlorure, sulfate, etc., elle laisse cristalliser à la température ordinaire le sel de potassium, assez peu soluble, de l'acide hydroxylaminedisulfonique, en cristaux compacts faciles à séparer des liquides mères.

Ce sel se dédouble facilement suivant l'équation :

$$2.\ OH.Az(SO^3K)^2 + 4\ H^2O = (AzH^3.OH)^2SO^4 + 2\ K^2SO^4 + H^2SO^4$$

en sulfate d'hydroxylamine et sulfate de potassium. On obtient cette saponification, soit en faisant bouillir pendant longtemps la solution du sel alcalin ou en le portant à 130° en vase clos, soit encore en acidulant la solution, neutralisant de nouveau par un alcali et chauffant ensuite en vase clos à 130°.

On sépare, au moyen de cristallisations méthodiques, le sulfate d'hydroxylamine du sulfate de potassium moins soluble.

MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS S'Y RATTACHANT.

Brevet L n° 4198.

Inscrit le 21 mars 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Procédé de préparation des éthers alkylés des phénols à l'aide des amines aromatiques correspondantes.

Par Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Préparation des éthers méthyliques, éthyliques ou amyliques du phénol, des crésols, xylénols, cuménols et naphtols, diphénols, dicrésols, nitrophénols ou nitrocrésols, par l'action des éthers de l'acide nitreux sur les sels des combinaisons amidées correspondantes, en solutions aqueuses ou alcooliques.

Description :

1°) On dissout une molécule d'aniline dans l'alcool et l'on traite la liqueur chaude par le gaz chlorhydrique, puis par un courant de vapeur de nitrite de méthyle. Il se dégage régulièrement de l'azote. La réaction achevée, on entraîne l'anisol formé par un courant de vapeur d'eau et on le purifie par lavage à la soude caustique et rectification.

2°) On peut aussi traiter une solution acide de chlorhydrate d'aniline par une dissolution de nitrite de méthyle dans l'alcool, puis chauffer et achever la réaction comme en (1).

3°) On peut employer comme éther nitreux une simple dissolution de gaz nitreux dans l'alcool.

4°) On peut enfin diriger des vapeurs nitreuses dans une solution alcoolique de chlorhydrate d'aniline.

La réaction s'opère de même avec les nitrites d'éthyle et d'amyle; elle s'applique à tous les homologues de l'aniline : toluidines, xylidines, cumidine, naphtylamines, ainsi qu'aux diamines comme la benzidine, la tolidine, ou bien aux amines aromatiques substituées comme la nitraniline, les nitrotoluidines.

On connaît déjà un certain nombre des phénoléthers que nous avons pu préparer ainsi; nos produits sont identiques avec ceux que l'on a obtenus par des voies de préparation différentes.

Brevet E n° 2019.

Inscrit le 20 juin 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Procédé de préparation d'un acide monosulfonique de l'acéto-naphtalide et transformation de celui-ci en acide α-naphtylamine-monosulfonique.

Par Ewer et Pick, à Berlin.

Objet du brevet :

Préparation d'un acide monosulfonique de l'acéto-α-naphtalide, en traitant l'acéto-α-naphtalide par l'acide acétique fumant.

2°) Transformation de l'acide acétosulfonique en un acide α-naphtylaminemonosulfonique par hydratation au moyen des acides ou des alcalis.

Description :

Dans trois à quatre parties d'acide sulfurique fumant à 20, 25 pour 100 d'anhydride on introduit une partie d'acéto-α-naphtalide pulvérisé. On empêche la température de

s'élever notablement. Dès que tout l'acéto-dérivé est dissous, la sulfoconjugaison est achevée. L'acide sulfonique formé étant très soluble dans l'eau, même fortement acide, ne peut être isolé par simple précipitation; il faut donc le séparer de l'excès d'acide sulfurique par l'intermédiaire de son sel de calcium, de baryum ou de plomb.

Les sels de l'acide acéto-α-naphtalidesulfonique sont peu stables et déjà, par l'ébullition de leurs solutions, ils fixent de l'eau et l'acide acétique se sépare.

On obtient facilement l'acide α-naphtylaminesulfonique correspondant en étendant le produit de la sulfoconjugaison de trois à quatre parties d'eau et maintenant cette liqueur à l'ébullition pendant quelques heures. Le nouvel acide α-napthylaminesulfonique se sépare presque totalement en cristaux. On le purifie par dissolution dans un alcali et recristallisation.

L'acide sulfonique resté dans les eaux acides est isolé par le moyen de la chaux, etc., suivant le procédé usuel.

Notre nouvel acide α-naphtylaminemonosulfonique cristallise de sa solution aqueuse en fines aiguilles blanches qui se colorent légèrement à l'air.

Brevet K n° 5430.

Inscrit le 19 mars 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Préparation de sulfochlorure de carbone (thiophosgène).

Par Kern et Sandoz, à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation du sulfochlorure de carbone: $CSCl^2$ par soustraction de chlore au perchlorométhylemercaptan, au moyen de l'hydrogène naissant ou du chlorure stanneux.

Description :

On maintient pendant 12 heures à une température de 30-35°, en remuant continuellement, un mélange de :

Perchlorométhylemercaptan	20	kilogrammes.
Sel d'étain cristallisé	27	—
Acide chlorhydrique fort	10	—
Eau	7	—

L'appareil où se passe la réaction doit être hermétiquement clos, car, au contact de l'air, il se forme du sulfure d'étain.

Après quelques heures de repos, le thiophosgène formé s'amasse à la surface du produit sous la forme d'une huile rouge brune foncée ; on peut décanter simplement ou mieux distiller.

Pour réduire par l'hydrogène naissant, on peut employer tout mélange producteur d'hydrogène ; on prend par exemple :

Méthylemercaptan perchloré	20	kilogrammes.
Eau	15	—
Acide acétique à 40 pour 100	1	—

et en remuant continuellement et maintenant la température entre 35 et 45°, on introduit peu à peu, par petites portions, dans l'espace d'une douzaine d'heures :

Copeaux de fer pulvérisés	20	kilogrammes.

Au commencement, la température se maintient d'elle-même à 35°-40° en raison de la chaleur dégagée par la réaction ; plus tard, il devient nécessaire de chauffer extérieurement.

Lorsque tout le fer est ajouté, on continue à remuer encore pendant une douzaine d'heures, puis on entraîne le thiophosgène par distillation directe.

Le thiophosgène se prête avec la plus grande facilité à la préparation de molécules aromatiques complexes telles que les triphénylemethanes substitués; avec la diméthylaniline par exemple, il fournit directement des matières colorantes violettes.

Brevet F n° 3202.

Inscrit le 22 avril 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Préparation d'éthers de l'acide méta-amidophénylelutidinedicarbonique à l'aide de l'aldéhyde métanitrobenzoïque.

Par FARBWERKE, anciennement MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Hoechst-sur-Mein.

Objets du brevet :

1°) Préparation d'un éther méta-amidophénylehydrolutidinedicarbonique en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque métanitrée sur l'éther acétylacétique, en présence d'alcool ammoniacal.

2°) Préparation d'un éther méta-amidophénylelutidinedicarbonique par oxydation de l'éther dihydré obtenu suivant (1) et réduction de l'éther nitré ainsi formé.

Description :

1 molécule de métanitrobenzaldéhyde et 2 molécules d'éther acétylacétique avec un peu plus d'une molécule d'ammoniaque en solution alcoolique sont chauffées pendant quelques heures au bain-marie. Par le refroidissement, il se sépare un éther de l'acide métanitrophénylehydrolutidinedicarbonique en tables d'un jaune clair qui fondent à 161°.

On dissout ce produit dans l'alcool et l'on y ajoute un peu d'acide nitrique fumant; puis on fait passer, dans la liqueur bouillante, un courant de gaz nitreux. Par le refroidissement le nitrate de l'éther métanitrophénylelutidinedicarbonique, cristallise en aiguilles peu colorées, fondant à 129°-130°. L'éther lui-même est en cristaux tabulaires blancs et fond à 65°-66°. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se transforme en éther méta-amidophénylelutidinedicarbonique, base diacide, cristallisable, fondant à 110°; propre à la préparation de matières colorantes azoïques soit par combinaison avec des diazodérivés, soit par sa transformation en diazodérivé que l'on combine à une amine, un phénol, un acide aminesulfonique, phénolsulfonique, aminecarbonique ou phénolcarbonique.

Brevet F n° 3060.

Inscrit le 20 décembre 1886. — Exposé le 21 juillet 1887.

Matières colorantes rouges bleutées obtenues avec la benzidine ou la tolidine.

FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Matières colorantes azoïques bleues violettes, teignant directement le coton, par la combinaison des tétrazodérivés de la benzidine ou de la tolidine sur les acides méthylés ou éthylés des acides bétanaphtylaminemonosulfoniques.

Description :

I. — *Benzidine et acide méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonique.*

On met en suspension dans l'eau 50 kilogrammes de sulfate de benzidine que l'on transforme en bidiazodérivé avec :

Acide chlorhydrique fort........................	50 kilogrammes.
Nitrite de sodium (dans 100 litres d'eau)...........	25 —
Glace pour refroidir vers 0°......................	Q. S.

A la liqueur du chlorure de tétrazodiphényle, on ajoute une solution aqueuse de:

Méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonate de sodium..	90 kilogrammes.
Acétate de sodium............................	150 —

puis on laisse le mélange revenir à la température ordinaire et l'on finit par le chauffer légèrement pour achever la réaction.

L'acide colorant se dépose sous la forme d'un précipité noir, peu soluble dans l'eau, fondant à chaud, aisément soluble dans les lessives alcalines caustiques ou carbonatées, d'où l'on déplace le sel colorant par le chlorure de sodium.

La matière colorante est en poudre noire, bien soluble dans l'eau ; elle teint le coton, sur bain alcalin, en jolies nuances rouges bleutées. Elle est très différente de la matière colorante obtenue avec le chlorure de tétrazodiphényle et l'acide β-naphthylamine-β-monosulfonique non méthylé, qui, elle, n'offre aucun intérêt industriel.

II. — *Tolidine et acide éthyle-β-naphtylamine-δ-monosulfonique.*

Par le même procédé que nous venons de décrire, on obtient, avec ces deux composants, une couleur rouge bleutée qui teint le coton non mordancé en nuances vives, très voisines de celles que l'on obtient avec les safranines bleutées.

Cette matière colorante se distingue de celle que fournit l'acide δ-monosulfonique non alkylé par sa nuance plus bleue et par sa stabilité plus grande à l'égard des acides.

Brevet O n° 905.

Inscrit le 23 mars 1887. — Exposé le 21 juillet 1887.

Procédé de préparation de couleurs azoïques à l'aide des chlorures de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle et des acides sulfoniques des métadiamines.

Deuxième addition au brevet O n° 881.

Par K. Œhler, à Offenbach.

Objets du brevet :

1°) Procédé de préparation de matières colorantes par l'action d'une molécule du tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle sur une molécule de l'un des acides diaminesulfoniques énumérés dans notre première demande de brevet O n° 881, et par combinaison du produit intermédiaire ainsi obtenu avec de l'acide salicylique.

2°) Préparation de matières colorantes par l'action d'une molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle sur une molécule d'acide salicylique et par combinaison du produit intermédiaire ainsi obtenu avec une molécule de l'un des acides diaminesulfoniques de notre brevet O n° 881.

Description :

a) On prépare une liqueur tétrazoïque en mélangeant avec les précautions ordinaires les deux solutions suivantes :

1	Sulfate de tolidine	31 kilogrammes.
	Eau	500 litres.
	Acide chlorhydrique à 20° Baumé	25 kilogrammes.
2	Nitrite de sodium	14 kilogrammes.
	Eau	500 litres.

Aussitôt la transformation en tétrazodérivé achevée, ce que l'on reconnaît à la disparition du sulfate de tolidine resté partiellement en suspension, on fait couler la liqueur dans une solution de :

Acide métatoluylènediaminesulfonique	20 kil. 2.
Soude calcinée	21 kil. 2.
Eau	1000 litres.

Il se produit une combinaison insoluble dans l'eau qui est recueillie et sur laquelle on fixe maintenant une molécule d'acide salicylique. A cet effet, on la délaie dans une solution de :

Salicylate de sodium	16 kilogrammes.
Eau	500 litres.

et on laisse digérer le tout à une température de 30 à 40° jusqu'à parfaite dissolution. On déplace la matière colorante de la liqueur jaune orangée par le sel marin, on recueille, presse et sèche.

b) La liqueur tétrazoïque préparée avec :

Tolidine	10 kilogrammes.
Acide chlorhydrique 20° Baumé	25 —
Eau	250 litres.
Nitrite de sodium	6 kil. 5.
Glace pour maintenir à 0°	Q. S.

est envoyée dans une dissolution de :

Acide salicylique	6 kil. 5.
Soude calcinée	33 kilogrammes.
Eau	80 litres.

et l'on ajoute peu à peu à la liqueur une solution préparée avec :

Soude calcinée	12 kil. 5.
Eau	100 litres.

Lorsque la combinaison est achevée, on soude ce produit intermédiaire à un acide diaminesulfonique; à cet effet, on verse dans la liqueur une dissolution préparée avec :

Acide métatoluylène sulfonique	10 kilogrammes.
Soude calcinée	3 —
Eau	200 litres.

La combinaison est achevée lorsqu'un échantillon du précipité en suspension se dissout dans l'eau chaude en une liqueur limpide et sans dégagement de gaz. On recueille la matière colorante comme ci-dessus.

Brevet C n° 2235.

Inscrit le 14 mars 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Préparation de dérivés γ-oxyquinoléiques en chauffant des éthers β-amidocrotoniques aromatiques ou des éthers β-amido-β-phénylacriliques.

Par les docteurs MAX CONRAD et LEONHARDT LIMPACH, à Aschaffenburg.

Objet du brevet :

Préparation de γ-oxyquinaldine et des dérivés substitués du tableau A, par l'échauffement brusque d'un éther de l'acide phénylamidocrotonique ou des acides analogues du tableau B, avec ou sans agent de condensation.

(A)	(B)
Orthométhyle-γ-oxyquinaldine.	Acide orthotolylamidocrotonique.
Paraméthyle-γ-oxyquinaldine.	— paratolylamidocrotonique.
Diméthyle-γ-oxyquinaldine.	— metaxylylamidocrotonique.
Triméthyle-γ-oxyquinaldine.	— pseudocumylamidocrotonique.
Orthométhoxy-γ-oxyquinaldine.	— orthoanisylamidocrotonique.
Paraméthoxy-γ-oxyquinaldine.	— para-anisylamidocrotonique.
α-naphto-γ-oxyquinaldine.	— α-naphtylamidocrotonique.
β-naphto-γ-oxyquinaldine.	— β-naphtylamidocrotonique.
Phényle-γ-oxyquinaldine.	— phénylamido-β-phénylacrilique.

Description :

On chauffe, dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant, une quantité quelconque d'éther phénylamidocrotonique. On pousse brusquement la température jusqu'à 240-250° et, au bout de quelques minutes, on laisse refroidir. Avec un agent de condensation, par exemple le chlorure de zinc, ajouté en petite quantité, on abaisse quelque peu la température de réaction.

La réaction est accompagnée d'écumes abondantes produites par la volatilisation de l'alcool acétyléthylique formé et par le dégagement d'autres produits volatils, la carbanilide, etc.

Il reste dans l'alambic une masse poisseuse, se solidifiant peu à peu, d'où l'on extrait, par plusieurs décoctions à l'eau ordinaire ou acidulée, la γ-oxyquinaldine formée. On déplace celle-ci de ces liqueurs par le sel de soude ou l'ammoniaque; la solution chaude laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux bien formés, de saveur amère, fondant à 230-231°. Les autres dérivés ci-dessus s'obtiennent de la même façon.

Brevet E n° 1927.

Inscrit le 4 mars 1887. — Exposé le 1er août 1887.

Préparation de produits de condensation aldéhydes avec des acides sulfoconjugués d'amines aromatiques et combinaison de ces produits avec le tétrazodiphényle et le tétrazoditolyle.

Par EWER et PICK, à Berlin.

Objets du brevet :

1°) Préparation de produits de condensation des aldéhydes (*a*) avec les acides aminesulfoniques aromatiques (*b*).

a) Aldéhyde acétique, aldéhyde benzoïque.
b) Acides aniline, toluidines, xylidines, α et β-naphtylaminesulfoniques.

2°) Combinaison des produits de condensation obtenus suivant (1) avec le tétrazodiphényle ou tétrazoditolyle.

3°) Combinaison d'une molécule desdits produits de condensation, avec une molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle et union du produit intermédiaire ainsi obtenu avec une molécule de résorcine, d'acide salicylique, d'α ou de β-naphtylamine, d'α de β-naphtol ou des acides sulfoniques ou carboniques de ces composés.

4°) Saponification des matières colorantes obtenues suivant (3) et qui contiennent un reste d'aldéhyde, par ébullition avec de l'eau, additionnée ou non d'acide ou d'alcali, pour obtenir des couleurs contenant un groupe amidogène.

Description :

I. — *Condensation d'aldéhyde benzoïque et d'acide naphtionique.*

A une solution très concentrée de naphtionate de sodium (31 parties) on ajoute peu à peu, en agitant continuellement de l'aldéhyde benzoïque (11 parties). L'aldéhyde se dissout, puis, après un certain temps, la liqueur se prend en une bouillie de petits feuillets jaunâtres du produit de condensation.

II. — *Condensation d'acide ββ-naphtylaminesulfonique et d'aldéhyde formique.*

On opère comme en I avec une solution concentrée de 26 parties de ββ-naphtylamine-sulfonate de sodium et une liqueur alcoolique contenant en dissolution trois parties d'aldéhyde formique. Le mélange se colore en jaune très intense et contient le produit de condensation fort soluble que les acides minéraux ne précipitent point.

III. — *Condensation d'acide métasulfanilique et d'aldéhyde acétique.*

On opère de même avec une solution concentrée de 19 parties de sulfanilate de sodium et 5 parties d'aldéhyde. La liqueur se colore en jaune; le produit de la réaction reste dissous.

IV. — *Combinaisons intermédiaires et matières colorantes préparées avec le produit de condensation de l'aldéhyde acétique et de l'acide naphtionique.*

a) *Produit intermédiaire.* — A la liqueur jaune résultant de la condensation de 31 parties de naptionate de sodium avec 5 parties d'aldéhyde acétique, on ajoute du bicarbonate ou de l'acétate de sodium, et l'on joint une liqueur contenant 28 parties de chlorure de tétrazodiphényle. Il se sépare aussitôt des flocons noirs de la combinaison intermédiaire.

$$
\begin{array}{l}
C^6H^4.Az = Az - C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} Az = CH.CH^3 \\ SO^3 \end{array} \right. \\
| \\
C^6H^4.Az = Az \text{ ——————— } (\text{lié à } SO^3)
\end{array}
$$

b) *Matière colorante.*—Cette combinaison, ayant un groupe diazoïque actif, est capable de fixer encore une molécule de l'un des produits de condensation des §§ I, II, etc., ou bien tout autre composé apte à ce genre de réaction, phénol, amine, acides phénol-sulfoniques, aminesulfoniques, phénolcarboniques, aminecarboniques.

Par exemple, avec une seconde molécule du produit de condensation : acide naphtionique, aldéhyde acétique, on obtient une couleur rouge, que l'on déplace par le sel et que l'on purifie suivant les procédés ordinaires; elle teint le coton en rouge bleuté.

De même cette combinaison fournit avec l'acide naphtionique un rouge bleuté, avec le phénol un rouge orangé, avec la résorcine un ponceau R, avec l'acide salicylique un orangé-jaune, etc. Ces matières colorantes ne perdent point leur groupe aldéhydique,

même à l'ébullition; elles teignent toutes le coton, en bain alcalin, en nuances solides au savon.

c) *Deuxième produit intermédiaire.* — En employant le produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide naphtionique (exemple I), nous obtenons un produit intermédiaire du type de la formule ci-dessus :

$$\begin{array}{l} C^6H^4.Az = Az - C^{10}H^5 - Az = CH.C^6H^5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SO_3 \urcorner \\ C^6H^4Az = Az \text{———————————}\lrcorner \end{array}$$

Si maintenant nous satisfaisons l'activité du groupement diazoïque de cette molécule par de la résorcine, par exemple, nous obtenons une matière colorante rouge qui déjà, à la température ordinaire, plus rapidement à l'ébullition, perd les éléments de l'aldéhyde benzoïque et fixe à sa place H^2, en se transformant en une couleur orangée :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az.C^{10}H^5 \begin{cases} Az\,H^2 \\ SO^3Na \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az.C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{array}$$

On obtiendra de même toutes autres combinaisons mixtes de ce type notamment :

$$\left[C^6H^4 - Az = Az.C^{10}H^5 \begin{cases} Az\,H^2 \\ SO^3H \end{cases} \right]^2$$

Couleur rouge pour coton. — On obtient des produits analogues avec les homologues et produits de substitution de la benzidine : tolidines, disanisidines, diamidostilbène, etc.

Brevet G n° 4267.

Inscrit le 20 mai 1887. — Exposé le 8 août 1887.

Bases diamidodiphénylées asymétriques.

Par JOH. RUD. GEIGY, à Bâle.

Objet du brevet :

Préparation de bases diamidodiphénylées par méthylation ou éthylation d'azobenzolparacrésol, azotoluèneparacrésol, et transformation en amidodérivés du phénylecrésyle ou du dicrésyle.

Description :

Dans un autoclave, on chauffe à 100°, pendant quelques heures :

Azobenzolparacrésol	21 kil. 2.
Alcool (environ)	100 kilogrammes.
Soude caustique	4 —
Chlorure de méthyle	5 —

La réaction achevée, on distille l'alcool, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et on ajoute :

Sel d'étain	20 kilogrammes.

Il se précipite aussitôt le sel double stannique de la nouvelle base asymétrique dérivée du diphényle. On isole cette dernière par les méthodes connues. Elle est assez soluble dans l'eau; son sulfate l'est beaucoup moins. Le point de fusion de la base cristallisée en aiguilles est situé vers 82°.

On obtient de la même manière la base dérivée de l'orthoazotoluèneparacrésol.

En remplaçant le chlorure de méthyle par le chlorure ou bromure d'éthyle, on obtient les bases correspondantes éthylées. Toutes deux cristallisent de leur solution aqueuse en aiguilles; celle dérivée de l'azobenzolparacrésol fond à 103°-104°; celle de l'orthoazotoluèneparacrésol, à 75°.

Ces bases sont destinées à la préparation de matières colorantes bi-azoïques qui teignent le coton non mordancé.

Brevet Sch n° 3873.

Inscrit le 27 janvier 1887. — Exposé le 8 août 1887.

Perfectionnements à la préparation de matières colorantes d'après le brevet n° 40571.

Addition audit brevet n° 40571.

Par Schoellkopf Anilin Chemical Comp., à Buffalo, U. S.

Objets du brevet :

1) Préparation des couleurs rouges du brevet Sch. 3819 (n° 40571) en combinant l'acide naphtylaminedisulfonique, résultant de la sulfoconjugaison de l'acide naphtylaminemonosulfonique S avec les diazo dérivés de l'aniline, toluidine, xylidine, α-naphtylamine, β-naphtylamine, amidoazobenzol et leurs acides sulfoniques; puis, en traitant ce produit par l'acide nitreux et faisant bouillir en présence d'acide sulfurique dilué.

2) Préparation de la couleur jaune du même brevet principal par nitratation d'un sel de l'acide naphtolsulfonique préparé avec l'acide naphtylaminemonosulfonique S.

Description :

I. — On prépare une liqueur de diazoxylène, suivant la marche habituelle, avec :

Xylidine	121 kilogrammes.
Acide chlorhydrique 20°	300 —
Eau	100 litres.
Nitrite de sodium	70 kilogrammes

et l'on fait couler cette liqueur dans la dissolution de :

Naphtylaminedisulfonate de sodium	350 kilogrammes.

Après 24 heures de repos, on ajoute :

Acide sulfurique 66° Baumé	150 kilogrammes.
Nitrite de sodium	70 —

et l'on fait couler cette liqueur doucement dans de l'eau bouillante acidulée au quart environ d'acide sulfurique.

Il se forme ainsi la même matière colorante que l'on obtient suivant les indications de notre brevet P. A. Sch. n° 3819, en combinant notre nouvel acide naphtoldisulfonique avec le diazoxylène.

Nous préparons des matières colorantes analogues en remplaçant, dans la recette ci-dessus, la xylidine par :

L'aniline, les toluidines, leurs homologues et leurs acides sulfoniques;

L'α et la β-naphtylamine ou leurs acides sulfoniques;

L'amidoazobenzol ou ses homologues et leurs acides sulfoniques.

II. — Pour préparer la matière colorante jaune de notre brevet P. A. Sch. nº 3819, nous dissolvons, dans 1000 litres d'eau, 100 kilogrammes du sel de sodium de notre acide naphtolmonosulfonique S; nous ajoutons 28 kil. 5 de nitrite, puis, peu à peu, 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé.

Le nitrososulfonaphtol formé se sépare. Après quelques heures, nous ajoutons 70 kilogrammes de salpêtre, par petites portions, et nous chauffons au bain-marie. Par le refroidissement, le sel de sodium du jaune brillant ainsi obtenu se dépose.

Brevet P nº 3209.

Inscrit le 4 mars 1887. — Exposé le 11 août 1887.

Matières colorantes préparées avec le monoamido-azodiphénylène.

Par le docteur Ludwig Paul, à Fürstenberg.

Objets du brevet :

1) Transformation en dérivé tétrazoïque de la combinaison obtenue par l'union du tétrazodiphényle avec le chlorhydrate d'aniline et le chlorhydrate de cumidine, et matières colorantes engendrées par ce dérivé tétrazoïque et :

a) 2 molécules α et β-naphtol.
b) — α et β-naphtylamine.
c) — acide β-naphtol-β-monosulfonique (Schaeffer).
d) — acide α-naphtol-α-monosulfonique.
e) — acide β-naphtol-β-disulfonique (sel pour rouge).
f) — acide naphtionique.
g) — acide β-naphtylamine-α-monosulfonique (peu soluble).
h) — acide β-naphtylamine-β-monosulfonique (de Broenner).

2) Transformation des matières colorantes obtenues suivant 1), contenant le reste naphtionique en composés correspondants hydroxylés, au moyen de l'acide nitreux et de l'ébullition en liqueur acidulée du dérivé diazoïque formé.

3) Solubilisation des matières colorantes peu solubles ou insolubles par la sulfoconjugaison.

Description :

Exemple I. — On dissout 10 kilogrammes de benzidine dans 150 kilogrammes d'eau bouillante et 24 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100. — Après filtration, on ajoute 24 kilogrammes d'acide chlorhydrique, ce qui détermine la précipitation du chlorhydrate de benzidine. On diazote avec 7 kil. 5 de nitrite de sodium, et, après quelques heures de repos, on ajoute 7 kil. 2 d'acétate de sodium, et l'on coule cette liqueur dans la solution préparée avec :

Acétate de sodium	6 kilogrammes.
Chlorhydrate d'aniline	7 kil. 1.
Eau (environ)	65 litres.

Il se forme immédiatement un précipité rouge; après une heure, on peut filtrer, en ajoutant au besoin du sel marin.

On reprend maintenant cette combinaison pour la diazoter. A cet effet, on la délaie dans 150 litres d'eau, on ajoute 24 kilogrammes d'acide chlorhydrique et une dissolution aqueuse de 3 kil. 7 de nitrite de sodium. Après quelques heures de repos, la réaction

étant achevée, on coule la liqueur tétrazoïque dans une solution aqueuse ammoniacale de :

a) Sulfonaphtol pour rouge........................ 37 kil. 5.
b) *ou* α *ou* β-naphtolmonosulfate de sodium........ 26 kil. 3.

ou bien encore dans une liqueur contenant 36 kilogrammes d'acétate de sodium et :

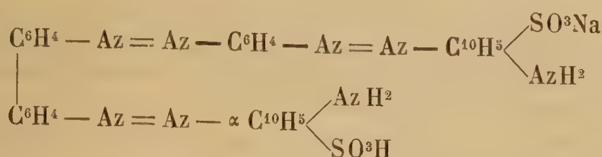
c) α *ou* β-naphtylaminemonosulfonate de sodium. ... 26 kil. 3.

Après 24 heures, on recueille la matière colorante formée.

Les couleurs ainsi obtenues teignent le coton, sur bain alcalin, en nuances *c*) rouges, — *b*) violettes, — *a*) bleues.

Exemple II. — Reprenons la marche de l'exemple I, en remplaçant 7 kil. 1 de chlorhydrate d'aniline par 11 kilogrammes de chlorhydrate de cumidine; nous obtiendrons des produits capables de se diazoter à nouveau, pour fixer, comme nous l'avons vu, des acides naphtol ou naphtylaminesulfoniques.

Exemple III. — Les matières colorantes engendrées d'après la méthode indiquée, par exemple :



qui contiennent des groupes AzH^2, peuvent être transformées par l'acide nitreux, puis par ébullition dans l'eau acidulée, en couleurs correspondantes hydroxylées dérivées de l'acide α-naphtol-α-monosulfonique.

Voir, pour les détails du procédé, le brevet D. R. P. nº 28820.

Brevet F nº 3264.

Inscrit le 7 juin 1887. — Exposé le 11 août 1887.

Perfectionnement dans la préparation de couleurs azoïques bleues rouges dérivées des diamidodiphénoléthers, du diamidostilbène et de son acide disulfonique.

Addition à la demande de brevet P.A.F. nº 3060.

Farbenfabriken, anciennement Fr. Bayer et Ce, à Elberfeld.

Objet du brevet :

Matières colorantes azoïques rouges bleutées, teignant directement le coton par la combinaison des tétrazo dérivés des éthers du diamidodiphénol, du diamidostilbène ou de l'acide diamidostilbènedisulfonique, avec les acides méthyle ou éthylenaphtylaminesulfoniques.

Description :

Tétrazodiphénoléther et acide éthyle-β-naphtylamine-δ-monosulfonique.

Une solution aqueuse refroidie contenant du diamidodiphénoléther, dont la quantité a été titrée, est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique et de la dose théorique de nitrite de sodium. La liqueur est envoyée dans une solution aqueuse d'acide éthyle-β-naphtylamine-δ-monosulfonique, contenant assez d'acétate de sodium pour fixer tout l'acide minéral.

On chauffe jusqu'à l'ébullition; l'acide colorant se sépare sous forme d'une poudre brune noire; on le dissout avec un alcali, on sale et on filtre. Cette couleur se présente sous la forme d'une poudre noire soluble dans l'eau en rouge bleuté, teignant le coton non mordancé en nuances rouges violacées claires. Cette propriété la distingue très nettement de la couleur obtenue avec l'acide β-naphtylamine-δ-monosulfonique non éthylé.

Tétrazostilbène et acide méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonique.

On prend le diamidostilbène, soit celui qui se produit par la réduction du dinitrostilbène de Strakosch (1), soit celui que l'on obtient en réduisant le produit de condensation du paranitrotoluène sous l'action des lessives alcalines bouillantes. On prépare une liqueur tétrazoïque avec :

Chlorhydrate de diamidostilbène	50 kilogrammes.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	50 —
Eau	2000 litres.
Nitrite de sodium	25 kilogrammes.

On ajoute maintenant une solution aqueuse de méthyle-β-naphtylamine-β-monosulfonate de sodium qui, d'après essai préalable, correspond à 26 kilogrammes de nitrite de sodium; on atténue l'acidité de la liqueur au moyen d'un sel d'acide organique, et l'on porte peu à peu la liqueur jusqu'à l'ébullition.

Après refroidissement, on neutralise par un alcali, on déplace la matière colorante par le sel, on filtre, exprime et sèche.

Avec le diamidostilbènedisulfoconjugué, on obtient une matière colorante très semblable à la précédente, également d'un beau rouge bleuté; toutefois, beaucoup plus soluble dans l'eau.

Brevet K n° 5422.

Inscrit le 12 mars 1887. — Exposé le 15 août 1887.

Préparation d'extrait de campêche.

Par Oscar Korschett, à Zittau.

Objet du brevet :

Voir le titre.

Description :

On obtient des extraits d'un pouvoir colorant bien plus intense que ceux que fournit le procédé ordinaire de fabrication en ajoutant, soit à l'eau qui sert à l'extraction, soit à l'extrait tout formé, une quantité convenable de borates, phosphates ou silicates d'alcalis fixes.

La quantité de sel alcalin se calcule, en admettant que l'extrait sec est formé exclusivement d'hématoxyline, et ajoutant pour une molécule de cette substance la proportion de sel nécessaire représentant un atome de sodium ou de potassium.

L'extrait alcalin est concentré, soit dans le vide, soit à l'air libre, jusqu'à ce qu'il marque un poids spécifique de 1,27.

Lorsque l'extrait ainsi préparé doit servir à la teinture de la laine, il est indispensable de neutraliser au préalable l'alcali avec un acide ou un sel acide. A cet égard, l'addition de bisulfite de sodium fournit les meilleurs résultats.

---

(1) *Berichte*, t. 6, p. 328.

CONTRIBUTIONS A LA CHIMIE DU MANGANÈSE ET DU FLUOR (1)

Par ODIN T. CHRISTENSEN.

(*Journal für praktische Chemie*, 1886, p. 41 à 45; 1887, p. 57 à 82, et p. 541 à 559.)

Traduction par M. CHARLES BAYE.

J'ai publié dans ce journal, tome 28, page 1 à 37, 1883, un mémoire intitulé : « Contributions à la connaissance des oxydes de manganèse .» A la fin de ce mémoire, j'annonçais une continuation de ce travail, laquelle devait compléter les recherches de Nicklès sur les fluorures doubles de manganèse.

Ce travail est déjà terminé depuis quelque temps et publié en danois (2). Je communique ici provisoirement les principaux résultats ; j'espère le reprendre plus tard et le publier par fractions dans ce journal.

Nicklès, on le sait, a dit qu'il se forme du tétrachlorure de manganèse quand on fait réagir de l'éther additionné d'acide chlorhydrique sur du bioxyde de manganèse. Cependant Pickering a montré plus tard que la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse à la température ordinaire est vraisemblablement différente et qu'elle donne lieu, non à du tétrachlorure, mais au chlorure Mn^2Cl^6 ; quant à moi, dans le mémoire que je viens de mentionner, j'ai montré que, quand on mélange une solution de bioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique avec un excès de pyrophosphate de soude, il se forme un sel de sesquioxyde de manganèse : $\overset{VI}{Mn^2}Na^2.2\,Ph^2O^7 + 10\,H^2O$; cette observation concorde avec l'opinion de Pickering.

Il restait à démontrer que les solutions éthérées avec lesquelles Nicklès a travaillé ne contenaient également que Mn^2Cl^6. J'y suis parvenu en déterminant dans ces solutions, par la méthode iodométrique, le rapport entre le nombre des atomes de manganèse et celui des atomes de chlore actifs. J'ai constaté dans un grand nombre d'expériences que ce rapport est égal à 1 : 1 et non à 1 : 2. Par conséquent, les solutions contenaient Mn^2Cl^6 et non $MnCl^4$. Les conditions dans lesquelles les solutions avaient été préparées seront données plus tard avec des détails sur la méthode analytique et sur les résultats.

De même, quand on fait réagir l'acide fluorhydrique sur du bioxyde de manganèse pur, il se forme seulement du fluorure de manganèse Mn^2Fl^6 et non, comme Nicklès l'indique, du tétrafluorure. La réaction est très faible. Le sel double préparé par Nicklès, au moyen du fluorure de potassium, n'est donc point $2\,KFl.MnFl^4$; sa composition est

$$4\,KFl.\overset{VI}{Mn^2}Fl^6 + 2\,H^2O,$$

et elle correspond par conséquent à la composition de toute une série de sels doubles dans lesquels le potassium peut être remplacé par d'autres métaux alcalins : le manganèse par du fer, du chrome, ou de l'aluminium, ou par des métaux de la mine de platine, et le fluor par d'autres haloïdes.

Si Nicklès a attribué au sel de potassium la formule $2\,KFl.MnFl^4$, c'est parce qu'il n'a pas déterminé la quantité de fluor actif.

Le poids moléculaire de $2\,KFl.MnFl^4$ correspond à 247,2, tandis que celui de $4\,KFl.Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$ est égal à 492,4, par conséquent, il est presque double ; la quantité de potassium et de manganèse pour 100 est donc la même pour les deux formules ; si Nicklès n'indique pas d'eau, c'est que le sel peut être chauffé au delà de 100° sans perdre d'eau. Mais, en déterminant la quantité de fluor actif au moyen de la méthode

(1) Ce Mémoire nous a paru tellement intéressant, surtout en ce qui est relatif à l'historique des travaux pour la détermination du poids atomique du fluor, que nous n'avons pas hésité à en faire faire la traduction *in extenso*, malgré sa longueur. Dr Q.

(2) *Bidrag til Manganets og Fluorets Chemi.*, Copenhague, mars 1886.

iodométrique, on ne trouve que la moitié de la quantité de fluor actif qu'exige la formule $2\,KFl.MnFl^4$, et on trouve exactement la quantité qui correspond à la formule $4\,KFl.Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$. D'autre part, le sel, quand on le chauffe avec l'oxyde de plomb, abandonne deux molécules d'eau.

J'ai préparé, d'après plusieurs méthodes, le sel $4\,KFl.Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$, tant en dissolvant du bioxyde de manganèse ou du sesquioxyde de manganèse pur dans l'acide fluorhydrique et en précipitant par le fluorure de potassium, qu'en fondant du bioxyde de manganèse avec du fluorure acide de potassium et en lessivant la masse fondue par de l'eau contenant de l'acide fluorhydrique.

Comme pour ce sel, j'ai préparé $4\,NaFl.Mn^2Fl^6$ et $4\,NH^4Fl.Mn^2Fl^6$, qui sont tous deux anhydres, en dissolvant du bioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique et précipitant par les fluorures respectifs. Ces trois sels doubles de manganèse et de métal alcalin sont rouges ; l'eau les décompose complètement.

Pour établir une comparaison, j'ai préparé aussi des sels, dont quelques-uns avaient déjà été préparés par d'autres chimistes, savoir :

$4\,KFl.Fe^2Fl^6 + 2\,H^2O$, en fondant du sesquioxyde de fer avec du fluorure acide de potassium et en lessivant à la température ordinaire avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique ;

Du fluorure double de chrome et de potassium, $6\,KFl.Cr^2Fl^6$, d'une façon analogue ; du fluorure double de chrome et de potassium, $4\,KFl.Cr^2Fl^6 + 2\,H^2O$, en précipitant, au moyen de fluorure de potassium, du fluorure de chrome en dissolution dans l'acide fluorhydrique.

En outre, j'ai préparé le fluorure double d'argent et de manganèse,

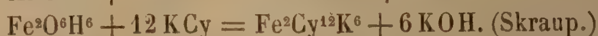
$$2\,AgFl.Mn^2Fl^6 + 14\,H^2O,$$

et des sels doubles de fluorure de manganèse et de zinc, ou de cobalt ou de nickel, qui correspondent à la formule $2\,ZnFl^2.Mn^2Fl^6 + 8\,H^2O$ et qui cristallisent très bien.

Les sels doubles susmentionnés de fluorure de manganèse sont donc analogues aux sels doubles déjà connus d'aluminium, de fer et de chrome ; l'analogie du sesquioxyde de manganèse avec les sesquioxydes d'aluminium, de fer et de chrome est, en conséquence, pleinement confirmée par ces résultats. Quelques-uns des sels doubles de manganèse correspondent aux minéraux de cryolithe naturels.

On le sait, quand on fait bouillir une solution de fluorure de sodium avec de l'hydrate d'alumine, il se forme de la cryolithe et de l'hydrate de soude libre, tandis qu'inversement, quand on fait bouillir de la cryolithe avec une solution de soude, il se forme du fluorure de sodium. Quelques expériences m'ont montré que la réaction entre la solution de fluorure de sodium et l'hydrate d'alumine est limitée. Cette réaction est analogue à celle qui a lieu entre le cyanure de potassium et un excès d'hydrate de sesquioxyde de fer, dans laquelle il se forme du ferricyanure de potassium :

$$Al^2O^6H^6 + 12\,NaFl = Al^2Fl^{12}Na^6 + 6\,NaOH.$$



$$Fe^2O^6H^6 + 12\,KCy = Fe^2Cy^{12}K^6 + 6\,KOH. \text{ (Skraup.)}$$

L'hydrate de sesquioxyde de fer, l'hydrate de sesquioxyde de chrome et l'hydrate de sesquioxyde de manganèse ne réagissent pas sur une solution de fluorure de sodium.

Le poids atomique du fluor.

Le poids atomique du fluor n'a pas été déterminé d'une façon précise, on le sait ; d'autre part, il n'a été déterminé que par une seule méthode. Or, le poids atomique du manganèse a été fixé exactement par les recherches de Dewar et Scott, ainsi que par celles de Marignac ; c'est pourquoi je me suis servi du fluorure double de manganèse et d'ammonium, $4\,NH^4Fl.Mn^2Fl^6$, qu'on peut préparer dans un état de très grande pureté, pour déterminer le poids atomique du fluor.

En dissolvant ce sel dans l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, on met en liberté une quantité d'iode équivalente à la quantité de fluor actif; on dose l'iode en titrant avec une solution d'hyposulfite de soude, et on détermine ainsi le poids atomique du fluor relativement à celui de l'iode. Pour éviter toute erreur dans la mesure des liquides, on pèse les solutions.

Je publierai bientôt tout ce travail compliqué; je me bornerai à citer les résultats définitifs.

J'ai trouvé, dans quatre expériences, pour $H = 1$:

$$Fl = 18,91,$$
$$Fl = 18,95,$$
$$Fl = 18,94,$$
$$Fl = 18,91.$$

Le résultat final, pour $H = 1$, a été :

$$Fl = 18,94,$$

et, pour $O = 16$:

$$Fl = 18,99.$$

Il n'est donc pas douteux que, pour $O = 16$, le poids atomique du fluor :

$$Fl = 19,00.$$

Enfin, j'ai étudié la manière dont les fluorures doubles de manganèse se comportent sous l'influence du courant électrique et sous celle de la chaleur.

Lorsqu'on électrolyse une solution de Mn^2Fl^6 dans l'acide fluorhydrique, et que le pôle positif présente une grande surface, il se forme toujours à ce pôle une grande quantité d'acide permanganique. La réaction est si nette que des quantités même minimes d'un sel de manganèse, dissoutes dans l'acide fluorhydrique et soumises à l'action du courant, présentent presque instantanément la coloration violet rouge de l'acide permaganique au bord du liquide. La meilleure manière de faire réussir la réaction est de prendre pour électrode positif la capsule de platine contenant le liquide. Le liquide tout entier finit par devenir rouge violet.

Quand on chauffe les fluorures doubles supérieurs de manganèse, surtout le fluorure double de sodium, dans un tube de platine, où l'on fait passer un courant d'oxygène et d'azote pur et sec, il commence par se dégager une espèce de gaz, peut-être du fluor, qui met en liberté l'iode de l'iodure de potassium solide, et le brome du bromure de potassium. Ensuite le tube devient poreux, et, les produits de combustion du gaz traversant les pores, il se forme de l'acide fluorhydrique.

Les fluorures doubles de manganèse et de potassium susdits, à l'état anhydre, ne sont que très peu attaqués par la chaleur ; même après avoir été chauffés au chalumeau, ils donnent beaucoup de chlore, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique; en outre, ils ne perdent point leur couleur rouge.

Copenhague, Institut polytechnique, mai 1886.

J'ai déjà communiqué à ce journal (1), il y a quelque temps, quelques-uns des principaux résultats de mes recherches sur les fluorures doubles de manganèse. Je vais maintenant décrire *in extenso* l'ensemble de mes recherches; je commencerai par la manière dont les oxydes de manganèse se comportent en présence de l'acide chlorhydrique et de

(1) C'est l'article ci-dessus que nous venons de publier.

l'acide fluorhydrique et par les divers fluorures qui se forment dans ces réactions. Dans les chapitres suivants, je traiterai de l'emploi du fluorure double supérieur pour déterminer le poids atomique du fluor, et enfin la manière dont les fluorures en question se comportent sous l'influence de la chaleur et de l'électricité.

I

MANIÈRE DONT LES OXYDES SUPÉRIEURS DU MANGANÈSE SE COMPORTENT EN PRÉSENCE DES ACIDES HYDRIQUES DES HALOGÈNES.

A. — *Réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.*

Dans un mémoire : « Sur l'existence du perchlorure de manganèse et ses congénères du brome et de l'iode (1), » Nicklès cherche à démontrer que l'on peut préparer des solutions contenant des combinaisons de manganèse tétravalent, pourvu que l'on opère en l'absence de l'eau, car l'eau détruit ces combinaisons, et que l'on emploie, au lieu d'eau, de l'éther, ce dernier donnant plus de stabilité aux chlorures supérieurs de manganèse. Nicklès dit que la meilleure manière de préparer de grandes quantités de solutions de ces combinaisons chlorées est de faire passer de l'acide chlorhydrique sec dans un mélange refroidi de bioxyde de manganèse et d'éther, tandis que, pour préparer de petites quantités de ces solutions, pour des expériences de cours, il suffit d'agiter du bioxyde de manganèse avec de l'éther additionné d'acide chlorhydrique. Il se forme alors une solution vert foncé qui devient violette quand on ajoute un excès d'éther. Nicklès admet qu'il se forme alors une combinaison de tétrachlorure de manganèse avec de l'éther et de l'eau ; ces analyses, sans être concordantes, indiquent néanmoins approximativement la formule :

$$MnCl^4 + 12\,(C^2H^5)^2O + 2\,H^2O \text{ (2)}.$$

Toutefois, il faut faire remarquer à ce sujet qu'il n'a pas déterminé la quantité de chlore actif et qu'il a au contraire dosé tout le chlore de la solution dans laquelle il avait fait passer de l'acide chlorhydrique sec jusqu'à ce que celui-ci ne fût plus absorbé ; il a calculé ensuite tout le chlore comme si ce gaz s'était combiné avec le manganèse. Ce procédé doit certainement être incorrect, car la solution doit vraisemblablement absorber un excès d'acide chlorhydrique. Nicklès fait observer que le liquide fume à l'air, même quand il n'y a pas d'acide chlorhydrique libre, mais on ne voit guère comment il a constaté que tout l'acide chlorhydrique fût à l'état de combinaison dans la solution. En tout cas, il résulte des expériences suivantes que son opinion est très invraisemblable.

Dans mes expériences, j'ai usé de quelques modes de préparation semblables à ceux de Nicklès, tandis que mes méthodes analytiques différaient complètement des siennes. Lors de mes premières expériences je faisais passer du chlore dans un mélange d'éther absolu et de bioxyde de manganèse pur. J'avais préparé ce dernier en chauffant de l'azotate d'oxydule de manganèse entre 200 et 210°. J'ai ramené ce mélange à 75 centimètres cubes environ dans un petit matras de verre et je l'ai refroidi avec de l'eau. Quand j'ai introduit le chlore, l'éther a commencé par prendre une teinte jaune ; quand j'ai agité avec le bioxyde de manganèse, la coloration est devenue immédiatement violette, et, au bout d'une demi-heure, elle était si intense que le liquide était presque d'un noir opaque. Il contenait alors un grand excès de chlore libre. Si l'on continue longtemps à faire passer du chlore, et si le refroidissement n'est pas suffisant,

(1) *Annales de Chimie*, 4e série, t. 5, p. 162 et suivantes.

(2) Nicklès, pour ces expériences, n'a pas employé du bioxyde de manganèse pur préparé artificiellement, mais de la pyrolusite pulvérisée (*Annales de Chimie*, 4e série, tome 5, p. 164). Plus tard, il a annoncé avoir obtenu également des résultats analogues avec du bioxyde de manganèse pur, sans qu'il en résultât une combinaison constante.

il se produit une réduction et il se dépose peu à peu du chlorure de manganèse au minimum. Il faut aussi avoir soin de ne pas trop exposer à la lumière et de remuer le mélange fréquemment. Si l'on décante le liquide foncé qui recouvre le précipité noir, on remarque que ce précipité est ordinairement un peu tassé; si on le divise et si on agite avec de l'éther absolu, il s'en dissout une partie et il se produit une coloration violette intense; ce qui reste finalement ne se compose que de bioxyde de manganèse non décomposé. Le liquide foncé qu'on a décanté tout d'abord, et qui contient un excès de chlore libre, dépose en quelques heures une grande quantité de chlorure de manganèse au minimum, et finit par devenir presque incolore; la seconde solution se comporte d'une façon analogue, mais elle se décolore plus rapidement.

Nicklès, en agitant avec de l'éther saturé de chlore, n'a pu préparer qu'un liquide vert clair qui contenait beaucoup de combinaisons chlorées, mais peu de manganèse. Le liquide violet foncé mentionné plus haut contient beaucoup plus de manganèse, car il se forme par le passage prolongé d'un courant de chlore; cependant il ne se prête point à la détermination de l'atomicité du manganèse dans la présente combinaison, car il contient un excès de chlore libre.

Dans le procédé susdit, on obtient toujours une combinaison violette. Ce fait est remarquable, car le procédé de Nicklès, que je mentionnerai plus tard, donne toujours des solutions vertes; celles-ci cependant prennent une coloration violette quand on ajoute de l'éther en grand excès. En supposant que la solution contienne un sel de sesquichlorure de manganèse, on pourrait s'expliquer ce phénomène en admettant qu'il y ait deux séries de sels de manganèse correspondant aux sels de chrome; les sels de l'une de ces séries seraient verts, ceux de l'autre seraient violets. La solution contiendrait-elle, comme Nicklès l'admet, des combinaisons de chlore et de manganèse correspondant à l'acide manganique? Cette hypothèse me paraît invraisemblable, car pendant la réaction on observe toujours une réduction sensible avec formation de chlorure de manganèse au minimum. Il est plus vraisemblable qu'il y ait ici une combinaison verte *hydratée* et une coloration violette *anhydre :* les observations suivantes viennent à l'appui de cette opinion.

Les combinaisons organiques chlorées, mentionnées par Nicklès, se formant dans l'éther saturé de chlore, il en résulte qu'on doit avoir de l'acide chlorhydrique comme produit secondaire et qu'il se forme de l'eau par la réaction de cette combinaison sur le bioxyde de manganèse. Lorsque cette eau se trouve en quantité assez considérable par rapport à l'éther, la solution est verte; quand au contraire l'éther se trouve en excès suffisant, la solution est violette, parce que, dans ce cas, la quantité d'eau n'est que secondaire.

Voici comment j'ai pu le démontrer, tout en obtenant à volonté une solution verte ou une solution violette :

On verse de l'acide chlorhydrique extrêmement concentré, densité 1,19, et de l'éther absolu dans un entonnoir à séparation; l'éther se dissout abondamment dans l'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on ajoute assez d'éther pour obtenir deux couches de liquide après avoir agité et laissé reposer; la couche inférieure est une solution d'éther dans l'acide chlorhydrique et la couche supérieure une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther. En séparant les deux couches l'une de l'autre et en recueillant chaque liquide dans un verre, puis en ajoutant un peu de bioxyde de manganèse dans les solutions, on constate que l'acide chlorhydrique éthérifère prend une coloration *verte* et que l'éther contenant de l'acide chlorhydrique forme une solution *violette*. Il me semble donc acquis que la quantité d'eau a une importance incontestable en ce qui concerne la couleur de la solution, bien que la différence des couleurs provienne peut-être de l'existence de deux séries de sels de manganèse. En faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans un mélange refroidi d'éther absolu et de bioxyde de manganèse, on remarque aussi au début une coloration violette; mais, si l'on continue à faire passer l'acide chlorhydrique, la coloration ne tarde pas à passer au vert.

Pour déterminer l'atomicité avec laquelle le manganèse se présente dans ces combi-

naisons, j'ai commencé par préparer les solutions d'après la méthode employée par Nicklès, en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans un mélange de bioxyde de manganèse et d'éther absolu qui se trouvait dans un petit matras refroidi par de l'eau ou de la glace. Toutes les phases du phénomène sont exactement telles que Nicklès les a décrites, et l'on finit par obtenir une coloration d'un vert intense.

On décante, aussitôt que possible, une certaine quantité de la solution qui recouvre le bioxyde de manganèse non dissous, puis on verse ce liquide goutte à goutte avec beaucoup de précaution dans une grande quantité d'une solution, étendue, d'iodure de potassium (de trois quarts de litre à un litre) en agitant constamment. Il se sépare une quantité d'iode équivalente à la quantité de chlore actif, tandis que l'éther se dissout dans l'eau; quand il y a excès d'éther, ce liquide surnage. En ajoutant une plus grande quantité d'eau, tout en remuant, on peut déterminer la dissolution de l'éther; dans ce cas, on finit par obtenir quelques gouttes d'une solution éthérée d'iode; cette solution est si concentrée que ces gouttes tombent au fond en vertu de leur densité; on peut ensuite les dissoudre en ajoutant un peu d'iodure de potassium solide. Cette opération exige un peu d'exercice; néanmoins, on acquiert bien vite le tour de main nécessaire pour l'exécuter rapidement et sans perte. On dose volumétriquement au moyen d'hyposulfite de soude normal à 2/10 l'iode qui, après s'être déposé, s'est dissous dans l'iodure de potassium; ce dosage est facile; quand il est terminé, on évapore à sec au bain-marie le liquide que l'on a rassemblé, on dissout le résidu dans l'eau; quant à l'iode mis en liberté, on le transforme en acide iodhydrique au moyen d'acide sulfureux; ensuite on filtre pour séparer de la solution la petite quantité de soufre qui s'est précipitée et qui provient de la décomposition du tétrathionate de soude formé pendant le dosage. On dose le manganèse dans la liqueur filtrée en le précipitant par du carbonate de soude, de la manière ordinaire. On obtient alors au moyen de ces données le rapport entre la quantité de manganèse et la quantité de chlore actif, puis on calcule d'après ce résultat la valence du manganèse dans la combinaison qu'on a sous les yeux. De cette façon, on peut déterminer exactement si la combinaison que contient la solution dérive de $\overset{\text{VI}}{Mn^2}$ ou de $\overset{\text{IV}}{Mn}$, car, dans le premier cas, on trouve que le rapport entre les atomes de manganèse et les atomes de chlore actif est égal à 1 : 1, tandis que dans le second cas, il est égal à 1 : 2; on doit pouvoir, par le procédé qui vient d'être indiqué, constater une différence aussi importante. La méthode indiquée par Nicklès pour doser la totalité du chlore de la solution ne résout pas exactement la question, car il y a toujours de l'acide chlorhydrique libre, ou, en tous cas, des combinaisons organiques chlorées, dont quelques-unes peuvent être décomposées par le carbonate de soude et faire trouver plus de chlore que la quantité de cet élément combiné avec le manganèse. Je donne ci-dessous les résultats d'expériences que j'ai faites, les unes, avec du bioxyde de manganèse préparé au moyen d'azotate d'oxydule par chauffage à 200°, les autres avec l'hydrate de bioxyde préparé au moyen de bioxyde et d'acide nitrique, cet hydrate ayant été finalement chauffé jusqu'à 180°. J'ai employé pour chaque expérience environ 2 grammes de bioxyde de manganèse et 50 grammes d'éther.

Expérience I. — J'ai fait passer de l'acide chlorhydrique sec dans un mélange d'éther et de bioxyde de manganèse; au bout de quelque temps, j'ai traité la solution verte, de la façon que j'ai indiquée plus haut.

Pour le dosage volumétrique, j'ai pris 22 cent. cubes 1 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspondait à 0 gr. 0785 de chlore actif. Toute cette quantité de liquide soumise à la suite du traitement a fourni 0 gr. 2425 Mn^3O^4, ce qui correspondait à 0 gr. 1747 de manganèse. De ces résultats, il suit que le rapport entre les atomes de manganèse et les atomes de chlore était à peu près de 3 : 2, ce qui pouvait correspondre à Mn^3Cl^8.

Quand on fait passer longtemps de l'acide chlorhydrique dans le mélange, il se sépare beaucoup de chlorure de manganèse au minimum; il me semble donc que la méthode

employée dans ces expériences ne peut résoudre définitivement la question pendante, car l'éther chlorhydrique peut dissoudre, indépendamment du chlorure de manganèse au maximum, un peu de chlorure au minimum; mais on peut continuer à faire passer l'acide chlorhydrique pendant au moins un quart d'heure, et même pendant une demi-heure, si l'on désire une solution d'une concentration suffisante.

J'ai donc modifié la méthode : je sature d'abord de l'éther absolu par de l'acide chlorhydrique sec, puis je refroidis et j'agite pendant quelques minutes le bioxyde de manganèse avec le liquide ainsi obtenu. Il se forme aussitôt une solution verte qui est suffisamment concentrée; quant au chlorure de manganèse au minimum qui se forme pendant le court laps de temps que dure l'analyse, il se trouve en quantité négligeable.

Expérience II. — Dans cette expérience, j'ai employé, pour doser la solution verte traitée par l'iodure de potassium, 13 cent. cubes 6 d'hyposulfite de soude normal, correspondant à 0 gr. 0483 de chlore actif. La solution verte a fourni 0 gr. 0875 de manganèse. D'après ce résultat, on calcule que le rapport entre les atomes de manganèse et les atomes de chlore actif est de 1 : 0,86, ce qui correspond à peu près à Mn^2Cl^6; toutefois, la réduction a été un peu plus profonde.

Expérience III. — Pour le dosage volumétrique d'une certaine quantité de la solution verte, il m'a fallu 34 cent. cubes 5 de solution d'hyposulfite de soude normal à 2/10, quantité correspondant à 0 gr. 1225 de chlore actif. Cette solution verte a fourni 0 gr. 2240 de Mn^3O^4, soit 0 gr. 1614 de manganèse. Le rapport cherché entre les atomes de manganèse et les atomes de chlore actifs est ici 1 : 1.17. Dans cette expérience, par conséquent, le chlore est prédominant; néanmoins, la formule Mn^2Cl^6 est celle qui se rapproche le plus des indications fournies par ce rapport.

Expérience IV. — J'ai employé ici de l'hydrate de bioxyde de manganèse pur, desséché à 180° et de l'éther, de densité 0.825, contenant de l'acide chlorhydrique.

Une certaine quantité de la solution verte a exigé 33 cent. cubes 8 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, quantité qui correspond à 0 gr. 120 de chlore actif. Cette même solution a fourni 0 gr. 2405 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1733 de Mn. Le rapport cherché est ici de 1 : 1.07; le chlore prédomine donc légèrement; ici également, le rapport correspond à Mn^2Cl^6.

Expérience V. — Comme dans l'expérience IV, j'ai employé de l'hydrate de bioxyde de manganèse; j'ai refroidi dans de la glace l'éther contenant de l'acide chlorhydrique, ainsi que le mélange contenant du bioxyde de manganèse.

Il m'a fallu, pour le dosage volumétrique, 27 cent. cubes 7 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 0983 de chlore, et la quantité de manganèse trouvée a été de 0 gr. 1231. Le rapport cherché est ainsi 1 : 1.23. Le refroidissement par la glace a eu pour effet une augmentation sensible de la quantité de chlore actif; peut-être y a-t-il ici un peu de chlore libre.

Expérience VI. — A été exécutée de point en point comme l'expérience V.

J'ai employé pour le dosage 31 cent. cubes 7 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 1125 de chlore actif; la solution a fourni 0 gr. 1945 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1401 de manganèse. Le rapport cherché est également ici de 1 : 1.24.

Expérience VII. — Pour exécuter cette expérience, j'ai fait passer, pendant un quart d'heure, de l'acide chlorhydrique sec dans un mélange de bioxyde de manganèse et d'éther; j'ai refroidi le mélange avec de la glace. J'ai traité comme à l'ordinaire la solution verte.

J'ai employé pour le dosage 23 cent. cubes 6 de solution d'hyposulfite, ce qui correspond à 0 gr. 0838 de chlore actif. La solution a fourni 0 gr. 2010 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1448 de manganèse. Le rapport cherché est ici de 1 : 0.89.

La quantité de chlore est ici beaucoup plus petite que dans les expériences mentionnées précédemment; il est vraisemblable que la réduction a été plus profonde.

Expérience VIII. — Cette expérience a été exécutée comme l'expérience VII; seulement, pour éviter une réduction trop profonde, je n'ai pas fait passer aussi longtemps le courant d'acide chlorhydrique.

Après le traitement ordinaire par l'iodure de potassium, une certaine quantité de la solution a exigé 17 cent. cubes 4 d'hyposulfite normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 0618 de chlore actif; la solution a fourni ensuite 0 gr. 1400 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1008 de manganèse. Le rapport cherché est ici de 1 : 0.95. Ici, par conséquent, le rapport entre les atomes de manganèse et les atomes de chlore actifs est exactement le même que dans Mn^2Cl^6.

Résumons les résultats des sept dernières expériences, mais en négligeant la première, parce que l'éther y a exercé une trop grande action réductrice.

Le rapport entre le nombre des atomes de manganèse et des atomes de chlore actifs a été :

Dans l'expérience II, de.	1 : 0.86
Dans l'expérience III, de	1 : 1.17
Dans l'expérience IV, de	1 : 1.07
Dans l'expérience V, de.	1 : 1.23
Dans l'expérience VI, de	1 : 1.24
Dans l'expérience VII, de.	1 : 0.89
Dans l'expérience VIII, de..	1 : 0.95

Rapport moyen : 1 : 1.06.

Le rapport pour $MnCl^4$ étant 1 : 2, et celui pour Mn^2Cl^6 étant 1 : 1, il est clair que toutes les expériences plaident en faveur de la dernière formule; c'est donc à l'état d'hexachlorure bimanganique, et non à l'état de tétrachlorure, que le manganèse doit se trouver dans les combinaisons éthérées solubles.

Les solutions éthérées vertes de Nicklès ne peuvent donc être invoquées pour prouver que dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, il se forme du tétrachlorure; elles indiquent plutôt l'exactitude de l'opinion exprimée par Pickering, selon laquelle, dans la réaction susdite, il se forme Mn^2Cl^6. Cette opinion est celle que j'ai déjà confirmée expérimentalement.

Cependant, il n'est pas impossible qu'à basse température il puisse se former du tétrachlorure de manganèse; c'est ce qu'indiquent les expériences qui ont été faites avec de l'éther additionné d'acide chlorhydrique et refroidi au moyen de glace.

Pour mieux étudier ce rapport, j'ai exécuté deux expériences à — 10° par un procédé analogue à celui qui m'avait déjà servi dans les précédentes.

Expérience IX. — Dans cette expérience, j'ai refroidi dans un mélange réfrigérant jusqu'à — 10° de l'éther additionné d'acide chlorhydrique; la réaction de l'éther sur le bioxyde de manganèse s'est produite à la même température; le dosage a été opéré de la même manière.

Pour doser une certaine quantité de la solution verte, il m'a fallu 14 cent. cubes 7 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 05218 de chlore actif. Cette même solution a fourni 0 gr. 0710 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 0511 de manganèse; le rapport cherché sera donc 1 : 1.57.

Puisque, dans cette expérience, j'ai employé à peu près la même quantité de solution verte que dans les expériences précédentes, on voit que la réaction de l'acide chlorhydrique à basse température est beaucoup plus faible que d'ordinaire. On remarque en même temps que *la solution contient beaucoup plus de chlore actif.*

Expérience X. — Cette expérience a été exécutée aussi à — 10°.

La solution sur laquelle j'ai opéré a exigé 11 cent. cubes 2 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 03976 de chlore actif, et a fourni plus tard

0 gr. 0590 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 0425 de manganèse. Le rapport cherché est 1 : 1.45; il se rapproche donc de 1.5, comme dans l'expérience précédente.

La plus grande quantité active de chlore que j'ai trouvée est-elle réellement combinée au manganèse, ou bien une partie de ce chlore se trouve-t-elle dans la solution à l'état de chlore libre, et est-ce à cause de la basse température qu'elle n'a pas attaqué l'éther? On ne peut le déterminer avec certitude. L'odeur du liquide indique que la plus grande partie du chlore se trouve à l'état de combinaison.

Il est donc vraisemblable que $MnCl^4$ peut exister à basse température.

B. — *Réaction de l'éther additionné d'acide chlorhydrique sur le sesquioxyde de manganèse* (Mn^2O^3).

Expérience I. — Le sesquioxyde de manganèse préparé par calcination de bioxyde de manganèse pur dans l'oxygène a été soumis, pendant un court laps de temps, à l'action de l'acide chlorhydrique.

Une certaine quantité de la solution traitée comme ordinairement a exigé 18 cent. cubes 1 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 06425 de chlore actif; la solution a fourni plus tard 0 gr. 1620 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1167 de manganèse.

Le rapport entre le nombre des atomes de manganèse et des atomes de chlore actifs est ainsi de 1 : 0.85.

Expérience II. — La solution a été préparée comme je l'ai indiqué précédemment.

Une certaine quantité de la solution a exigé 20 cent. cubes 3 d'hyposulfite de soude normal à 2/10, et a fourni 0 gr. 1167 de manganèse. Le rapport cherché est ici 1 : 0.95.

D'après les expériences rapportées ci-dessus, on peut conclure que les produits manganifères qui se forment pendant la réaction de l'éther additionné d'acide chlorhydrique sur le bioxyde et le sesquioxyde de manganèse, à la température ordinaire, sont identiques, et que le rapport entre le manganèse et le chlore correspond à Mn^2Cl^6.

Il n'est pas démontré par là que l'éther forme partie intégrante de la combinaison; cette opinion a néanmoins pour elle beaucoup de vraisemblance. *Le tétrachlorure de manganèse paraît exister à basse température.*

C. — *Action de l'acide fluorhydrique sur les oxydes supérieurs du manganèse.*

Les oxydes supérieurs de manganèse se comportent vraisemblablement, en présence de l'acide fluorhydrique, comme en présence de l'acide chlorhydrique, et par conséquent doivent former des solutions contenant Mn^2Fl^6. Dans mon travail sur les oxydes de manganèse (1), j'ai suffisamment démontré que le manganèse a une tendance à se montrer tétravalent par rapport à l'oxygène; on estime que c'est pour cette raison que le sesquioxyde de manganèse et ses sels sont assez stables et sont décomposés par les acides étendus en MnO^2 et MnO. Comme le fluor est analogue à l'oxygène à beaucoup d'égards, il était vraisemblable que le manganèse pourrait former aussi un tétrafluorure, et par conséquent se comporterait à la température ordinaire, en présence du fluor comme en présence de l'oxygène. Ce tétrafluorure serait alors analogue au fluorure de silicium ou au fluorure d'étain; il y aurait analogie entre le manganèse d'une part, le groupe du platine et du silicium d'autre part.

Nicklès (2) a, du reste, préparé quelques sels qu'il considère comme une combinaison de l'acide fluomanganique, H^2MnFl^6; mais il n'a pas démontré que le manganèse dans ces sels soit véritablement tétratomique, et les données analytiques n'excluent pas la possibilité d'une autre formule. Comme, en outre, les détails qu'il donne sont assez suc-

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. 28, p. 1.
(2) *Comptes rendus*, t. 65, p. 107.

cincts, j'étais autorisé à étudier plus minutieusement la question; le résultat a montré que Nicklès avait réellement commis des erreurs qui auraient pu être évitées par la détermination de l'atomicité du manganèse. Ce travail a démontré que le sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 est complètement analogue aux oxydes de fer et d'aluminium.

Le sesquioxyde et l'oxyde salin de manganèse se comportant, en présence de l'acide fluorhydrique, comme en présence des autres acides minéraux, il devait se former, dans la décomposition par l'acide fluorhydrique étendu, du tétrafluorure et du bifluorure de manganèse, à supposer que le bioxyde de manganèse formé se dissolvît dans l'acide. L'hydrate de bioxyde de manganèse récemment précipité et encore humide, qui avait été préparé au moyen d'oxyde salin et d'acide nitrique étendu, est cependant très difficilement attaqué par l'acide fluorhydrique, si celui-ci ne contient pas de substance réductrice. Quand un pareil hydrate est traité par l'acide fluorhydrique dans une capsule de platine, il ne s'en dissout qu'une petite quantité, et la solution, qui est brune, n'est pas instantanément précipitée par le fluorure de potassium; cependant, on peut préparer une solution relativement plus concentrée en prolongeant la digestion pendant plusieurs heures; cette solution est plus foncée, et, en présence du fluorure de potassium en excès, elle donne un précipité. Ce précipité est rouge et cristallise absolument comme le sel décrit par Nicklès.

Quand on évapore la solution, il se sépare, indépendamment du fluorure de potassium, des aiguilles rouges. — L'hydrate de bioxyde de manganèse, préparé au moyen du permanganate de potassium et de l'acide nitrique, ne se dissout également que très peu dans l'acide fluorhydrique; cependant, il s'est formé une solution brune qui, après refroidissement et filtration, a donné un précipité rouge avec le fluorure de potassium; j'ai pu laver ce précipité avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique et le dessécher ensuite. — Gore (1) a démontré que le bioxyde de manganèse pur n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique concentré. — Les précipités rouges en question doivent être identiques avec le sel de potasse que Nicklès a préparé et auquel il a donné la formule $2KFl.MnFl^4$.

Quand on emploie le fluorure d'ammonium au lieu du fluorure de potassium, les solutions faibles que j'ai mentionnées ne fournissent pas de précipité; ce n'est qu'après repos ou évaporation qu'il se forme parfois de beaux petits cristaux brillants, lesquels, au microscope, apparaissent sous forme de prismes à quatre pans. Ce sel doit être identique avec la combinaison de fluorure d'ammonium et de tétrafluorure de manganèse de Nicklès. De même, le chloropurpuréosesquichlorure de cobalt, dissous dans l'eau froide, fournit, avec une solution d'hydrate de bioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique, après repos, un faible précipité cristallin brun rouge qui n'est pas sans analogie avec le chloropurpuréofluorure de cobalt et de silicium. Au microscope, les cristaux ont apparu sous forme de tables rectangulaires, faciles à distinguer des formes rhombiques du sel contenant du fluorure de silicium. Lorsque l'acide fluorhydrique employé contient la moindre trace d'acide fluosilicique, il se forme en même temps des cristaux du sel que je viens de nommer en dernier lieu.

Les réactions mentionnées plus haut pourraient faire croire que le sel contenant du fluorure de manganèse est complètement analogue au sel contenant du fluorure de silicium, et que, par conséquent, l'opinion de Nicklès sur la constitution de ces sels est exacte. On verra cependant plus loin que la composition est différente.

Il se forme également avec les fluorures du groupe du magnésium des combinaisons doubles d'hexafluorure bimanganique. Quand on mélange les solutions des deux fluorures avec de l'acide fluorhydrique et qu'on évapore, puis qu'on laisse refroidir, il se forme, par l'évaporation et après refroidissement, des cristaux de fluorure doubles.

Un travail préliminaire sur le rapport entre le manganèse et le fluor actif dans les combinaisons susdites m'a montré que tout le manganèse ne se trouve pas à l'état de

(1) *Chemical Society*, 2e série, t. 7, p. 368.

manganèse tétratomique dans ces combinaisons, même quand, pour les préparer, on a employé du bioxyde de manganèse pur; il n'était donc pas sans intérêt d'étudier minutieusement les fluorures doubles de Nicklès et les conditions dans lesquelles ils se forment.

Les recherches suivantes montrant que les fluorures doubles de Nicklès sont des combinaisons d'hexafluorure bimanganique, je parlerai d'abord de cette combinaison.

Hexafluorure bimanganique $Mn^2Fl^6 + 6 H^2O$. — Dans un mémoire sur le spath fluor et ses combinaisons les plus remarquables, Berzélius (1) a annoncé qu'il se forme du fluorate de bioxyde de manganèse quand on dissout de la manganite naturelle, lévigée, dans l'acide fluorique; la solution qui se forme alors est d'un rouge très foncé et donne, par évaporation spontanée, des cristaux prismatiques brun foncé, tandis que les petits cristaux sont rouge rubis; ils donnent une poudre rouge et se dissolvent dans une petite quantité d'eau, mais ils se décomposent quand on les fait bouillir avec cette eau ou quand on ajoute de plus grandes quantités de ce liquide. L'ammoniaque donne un précipité d'hydrate de bioxyde de manganèse pur.— Berzélius n'indique pas de formule ou d'analyse de ce sel. Les expériences que j'ai faites confirment pleinement ces assertions. J'ai traité, par l'acide fluorhydrique à chaud, de la manganite pure finement pulvérisée; j'ai évaporé la solution foncée jusqu'à ce que, après refroidissement, il se formât des cristaux. J'ai laissé la solution cristalliser, mais j'ai constaté que les cristaux formés se redissolvaient en 36 heures; il est vraisemblable que le liquide concentré absorbe l'humidité de l'air. Quand on continue d'évaporer, le sel se dépose en petits cristaux; on les fait cristalliser dans l'eau contenant de l'acide fluorhydrique, au-dessus de l'acide sulfurique, en recouvrant le tout d'une cloche de verre paraffinée; il se dépose peu à peu une croûte cristalline foncée. On décante la lessive mère, on presse les cristaux entre des feuilles de papier et on les dessèche au-dessus de l'acide sulfurique pendant une heure.

J'ai desséché à 100° 0 gr. 8410 des cristaux desséchés de cette manière. Au bout d'une heure déjà, la substance était mate et noir brun; elle ne pesait plus que 0 gr. 7070. Laissée plus longtemps encore à 100°, elle perdit toujours de son poids, et il se produisit une décomposition plus profonde.

0 gr. 6840, qui avaient été desséchés pendant huit heures sur l'acide sulfurique, exigèrent, après traitement par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, 42 cent. cubes 3 de solution d'hyposulfite normale à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 0837 de fluor actif, ou 12.24 pour 100.

Après avoir été desséché pendant dix-huit autres heures au-dessus de l'acide sulfurique, ce même produit avait encore changé de composition, et il contenait 16.09 pour 100 de fluor actif (ou de fluor et d'oxygène actifs).

Comme le sel pur contient 11.6 pour 100 de fluor actif, il résulte des résultats précédents qu'il est efflorescent à l'air comme au-dessus de l'acide sulfurique, et que, par conséquent, il faut l'analyser immédiatement après sa préparation.

Pour préparer le sel absolument pur, j'ai dissous, dans l'acide fluorhydrique, du bioxyde (*sic*) demanganèse pur préparé artificiellement; après avoir filtré sur l'entonnoir de platine, à travers de l'éponge de platine, j'ai évaporé la solution pendant quelques instants seulement, puis je l'ai mise à cristalliser au-dessus d'acide sulfurique. J'ai aussitôt pressé entre des feuilles de papier à filtre le produit cristallisé et j'en ai fait l'analyse :

1° Pour doser 1 gr. 3435 après l'avoir traité par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, il m'a fallu 82 centimètres cubes de solution d'hyposulfite normale à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 1558 de fluor actif, ou à 11.59 pour 100.

2° 0 gr. 4000 d'une autre préparation contenaient 0 gr. 0466 de fluor actif, ou 11.65 pour 100.

---

(1) *Ann. Phys.*, t. 1, p. 1 et suivantes.

3° J'ai traité par l'acide sulfureux et l'acide sulfurique 1 gr. 7590; après évaporation et chauffage au rouge, il est resté 1 gr. 5810 de $MnSO^4$, ce qui correspond à 0 gr. 5760 de manganèse, ou à 32.74 pour 100.

4° 0 gr. 8410 d'une autre préparation a fourni 0 gr. 7560 de $MnSO^4$, ce qui correspond à 0 gr. 2753 de manganèse, ou à 32.85 pour 100.

5° Pour doser tout le fluor, j'ai fait bouillir 0 gr. 9790 avec du carbonate de soude, et j'ai précipité, au moyen de chlorure de calcium, la liqueur filtrée; j'ai procédé, du reste, selon les indications du *Manuel de chimie analytique (Handbuch der analytischen Chemie)*, de Rose-Finkener, t. II, p. 567. J'ai trouvé 0 gr. 6780 de $CaFl^2$, ou 0 gr. 3303 de fluor, ce qui correspond à 33.74 pour 100.

6° J'ai mélangé de protoxyde de plomb et chauffé dans un courant d'air 1 gr. 0860 de la préparation rapidement pressée entre des feuilles de papier à filtre, et, par conséquent, un peu humide; elle a fourni 0 gr. 3650 de H^2O, ou 33.53 pour 100.

	Trouvé.			Calculé.
Mn^2.........	32,74	32,85		33,13
Fl^6..........	33,74	34,68	(calculé d'après le fluor actif)	34,33
6 H^2O.......	33,53	»		32,53
Fluor actif....	11,59	11,65		»

Fluorure double de potassium et de manganèse 4 $KFl.Mn^2Fl^6 + 2 H^2O$. — Quand on traite à la température ordinaire par de l'acide fluorhydrique pur, étendu, l'hydrate d'oxyde salin de manganèse, préparé d'après la méthode d'Otto (1), cet hydrate se dissout et il se produit un dégagement de chaleur considérable; on chauffe fortement pendant quelques instants et on filtre la solution; il reste sur le filtre un précipité améthyste qui se compose vraisemblablement de fluorure de manganèse au minimum. La liqueur filtrée présente une coloration foncée; elle donne, à la température ordinaire, avec un excès de fluorure de potassium, un abondant précipité cristallin rose; on le lave avec de l'eau additionnée d'acide fluorhydrique dans laquelle il est cependant un peu solide. Au commencement, la liqueur filtrée n'est que peu colorée, mais quand le fluorure de potassium libre qui persistait s'est dissous, le liquide prend une coloration plus foncée. On dessèche le précipité à la température ordinaire sur une feuille de platine.

Le sel de potasse préparé de cette façon donne les réactions suivantes :

L'eau le décompose à la température ordinaire. Par l'ébullition ou par le repos, il se forme un dépôt consistant en oxydes supérieurs du manganèse. — L'*acide chlorhydrique concentré* dissout ce sel à la température ordinaire; la solution présente la même coloration foncée que la solution chlorhydrique des acides supérieurs de manganèse; toutefois, la solution du fluorure double est différente en ce que, diluée avec une quantité d'eau pas trop grande, elle ne précipite pas d'hydrates foncés, mais devient transparente et rouge jaune clair. Ce fait provient de ce que l'acide chlorhydrique, dans les solutions concentrées, chasse l'acide fluorhydrique, tandis que dans les solutions étendues, c'est l'acide fluorhydrique qui chasse l'acide chlorhydrique; ces solutions étendues contiennent donc le fluorure double, qui possède une couleur plus claire. Les oxydes supérieurs de manganèse ne sont précipités que par un excès d'eau. — L'*acide nitrique étendu* dissout le sel à la température ordinaire en se colorant en rouge jaune; à l'ébullition, il se forme un précipité noir brun; ceci indique que ce sel n'est pas une combinaison de fluorure de potassium et de tétrafluorure de manganèse, mais dérive plutôt de $\overset{VI}{Mn^2}$. — L'*acide sulfurique concentré* dissout le sel en question en prenant une coloration violet améthyste; quand on ajoute un peu d'eau, la solution devient rouge comme le sulfate de sesquioxyde de manganèse. — L'*acide phosphorique* dissout le sel en question en prenant une belle couleur violet rouge; quand on fait bouillir la solution étendue, il se forme un précipité noir brun qui est vraisemblablement du phosphate de sesquioxyde

(1) *Annalen der Chemie*, t. 93, p. 372.

de manganèse. — L'*acide oxalique* dissout le sel à la température ordinaire en se colorant en brun, et l'on n'observe pas de réduction; la solution, quand on la fait bouillir, se décompose en dégageant de l'acide carbonique. — L'*acide tartrique* se comporte comme l'acide oxalique. — L'*acide fluorhydrique étendu* dissout le sel en prenant une coloration brune; quand on évapore la solution, il cristallise un sel mélangé de fluorure de potassium libre. — Le *peroxyde d'hydrogène*, en solution faiblement chlorhydrique, dissout le sel peu à peu avec dégagement d'hydrogène.

Chauffé jusqu'à 100°, *le sel ne perd rien de son poids*. Il fond à la soufflerie, tandis qu'un peu de fluorure de potassium se volatilise; après refroidissement, il reste une masse cristalline foncée, presque noire.

Pour doser le fluor actif dans ce sel, j'ai traité 0 gr. 5130 par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, et j'ai dosé volumétriquement la solution au moyen de solution d'hyposulfite normale à 2/10; il m'a fallu 19 cent. cubes 93 de cette solution, ce qui correspond à 0 gr. 03786 de fluor actif, ou à 7.38 pour 100.

Pour doser le manganèse, j'ai évaporé 1 gr. 195, avec l'acide sulfurique, au creuset de platine; le résidu contenait du sulfate de sesquioxyde de manganèse; je l'ai donc réduit avec un peu d'acide sulfureux; j'ai ensuite précipité la solution au moyen de carbonate de soude; elle a fini par me fournir 0 gr. 3520 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 2540 de manganèse, ou 21.26 pour 100.

Le rapport entre le manganèse et le fluor actif montre que ce sel ne dérive pas de $\overset{IV}{Mn}$, car, dans ce cas, on devrait trouver 14.6 pour 100 de fluor actif pour 21.26 pour 100 de manganèse, c'est-à-dire deux fois autant de fluor que la quantité trouvée; ce sel, par conséquent, contient 2 atomes de fluor actif pour 2 atomes de manganèse, et dérive de Mn^2Fl^6. *C'est donc un sel correspondant au sesquioxyde.*

Voici une meilleure méthode pour préparer le sel de potasse mentionné ici :

On dissout dans de l'acide fluorhydrique dilué du sesquioxyde de manganèse, préparé au moyen de bioxyde par calcination dans un courant d'oxygène (voir hexafluorure bimanganique); la dissolution s'opère facilement. On chauffe le mélange en remuant. Il se forme une solution très foncée. On filtre sur de l'éponge de platine, pour éviter une réduction, et l'on mêle la liqueur filtrée refroidie, avec une solution légèrement concentrée de fluorure de potassium. Le précipité rouge décrit plus haut se forme sur-le-champ; on le lave à fond avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique (voir plus haut), et on le dessèche à la température ordinaire; après la dessiccation, il forme une belle poudre cristalline rouge clair. — Le sel, en cristallisant, se décompose quelque peu; il est difficilement soluble dans l'eau contenant de l'acide fluorhydrique (1), et il faut le chauffer longtemps pour obtenir la dissolution. Après le chauffage, on voit les cristaux se former à la surface liquide. Après le refroidissement, il ne se forme que peu de cristaux. Si l'on continue à évaporer, il ne cristallise, après le refroidissement, qu'un sel d'une couleur sale; ce sel, qui est en petits cristaux, ne paraît pas homogène et il ne ressemble pas du tout au sel primitif; il y a donc eu dissociation quand on a dissous le sel.

Le dosage du fluor actif a été opéré comme à l'ordinaire; 0 gr. 5700 ont été traités par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, et ont exigé 22 cent. cubes 9 d'hyposulfite de soude normale à 2/10, ce qui correspond à 0 gr. 04351 de fluor actif, ou à 7.63 pour 100.

0 gr. 8380 ont été traités par l'acide chlorhydrique et une solution de SO^2 au creuset de platine; le résidu a été traité par l'acide sulfurique; puis, après évaporation et dissolution, il a été précipité par le carbonate de soude; le carbonate de manganèse a fourni 0 gr. 2600 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1872 de manganèse, ou à 22.34 pour 100.

---

(1) Une partie d'acide fluorhydrique (acide fluorhydrique de Kahlbaum pour analyses) + trois parties d'eau.

Par conséquent, ce sel dérive, lui aussi, de Mn^2Fl^6, et il est identique avec le sel préparé par Otto au moyen de l'oxyde salin de manganèse, bien que ce dernier, comme il résulte des analyses, ne fût pas complètement pur.

Le sel de potassium en question ressemble complètement à celui que Nicklès a préparé et auquel il a donné la formule $2\,KFl.MnFl^4$, et il y a eu là vraisemblablement une erreur. La formule de Nicklès provient de ce qu'il n'y a dans le sel qu'un manganèse tétravalent, par conséquent 1 atome de manganèse pour 2 atomes de fluor actifs, tandis que le sel de potassium décrit contient 1 atome de manganèse pour 1 atome de fluor actif; mais comme Nicklès ne donne aucun dosage du fluor actif, c'est vraisemblablement parce qu'il n'en a pas exécuté, et, par conséquent, la preuve décisive de l'exactitude de sa formule fait défaut.

Nous trouvons, dans la nature, des fluorures doubles d'aluminium qui répondent au type $4\,RFl.\overset{VI}{M^2}Fl^6$, et nous connaissons une combinaison de fer qui correspond au même type. Godefroy (1) a préparé une combinaison de chrome $4\,KFl.Cr^2Cl^6 + 2\,H^2O$ dont la composition ressemble à celle de chlorure double de fer et de platine, déjà connue auparavant. On pouvait donc admettre que la combinaison de manganèse mentionnée plus haut était un sel double correspondant à ces combinaisons et auquel on pouvait attribuer la formule $4\,KFl.Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$. A cette formule correspond le nombre moléculaire 492.4, tandis que le nombre moléculaire pour la formule de Nicklès est 247.2, et, par conséquent, ne dépasse guère la moitié du précédent. Ces deux formules donneront donc pour le manganèse et le potassium la même proportion pour 100; seul, le dosage du fluor donnera un résultat différent. Nicklès n'a pas indiqué la méthode qu'il a employée pour le dosage du fluor; on ne peut donc apprécier la valeur de cette détermination. Il considère le sel comme anhydre; c'est peut-être parce que ce produit supporte la température de 100° sans perdre d'eau.

Par contre, le dosage du fluor actif est immédiatement concluant, car, pour la formule de Nicklès, il devrait donner un résultat double du sien. Nicklès décrit un autre sel, auquel il donne la formule $4\,KFl.Mn^2OFl^4$, et qu'il prépare en versant goutte à goutte du sesquichlorure de manganèse dans du fluorure de potassium bouillant; ce sel serait, par conséquent, une combinaison basique correspondant au fluorure double de potassium et de manganèse.

Nicklès a préparé un autre sel, $2\,KFl.MnOFl^2$, qui serait, par conséquent, une combinaison basique correspondant à la combinaison de fluorure de potassium et de tétrafluorure de manganèse; pour le préparer, il verse goutte à goutte du « tétrachlorure de manganèse » dans une solution bouillante de fluorure de potassium. Ce sel est vraisemblablement identique avec le sel basique dont il vient d'être question; Nicklès n'a pas dosé l'oxygène actif, et les autres nombres pour 100 ne s'écartent pas assez les uns des autres pour que l'on puisse en conclure que ces sels soient de nature différente. D'abord, on ne peut concevoir que l'on puisse laver ces combinaisons complètement sans décomposition partielle; si l'on emploie de l'eau pour le lavage, ils se décomposent complètement; et si l'on emploie de l'eau contenant de l'acide fluorhydrique, il n'est pas vraisemblable qu'ils restent constamment basiques.

Pour décider définitivement s'il y avait ici des fluorures doubles de manganèse tétravalent, j'ai préparé, au moyen de bioxyde de manganèse pur, diverses portions du sel nommé plus haut, avec lesquelles j'ai opéré plus tard des réactions complètement décisives.

I. — *Préparation du sel de potassium par chauffage de bioxyde de manganèse avec du fluorure acide de potassium.*

J'ai mélangé avec soin dans un creuset de platine du bioxyde de manganèse pur avec un excès de fluorure acide de potassium, et j'ai maintenu la masse en fusion, pendant

(1) *Bulletin*, 2e série, t. 42 (1884), p. 194.

dix minutes, au-dessus d'une lampe de Bunsen; après refroidissement, tout le bioxyde de manganèse était complètement transformé et le contenu du creuset avait une belle couleur rose. J'ai concassé la masse rouge, puis je l'ai lessivée à la température ordinaire avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique, et je l'ai lavée. En ajoutant cette eau acide, on remarque une production de chaleur considérable; l'excès de fluorure de potassium se dissout, et il reste un beau sel rouge; on le dessèche d'abord à la température ordinaire, et enfin, lorsque toute l'eau s'est évaporée, on le dessèche à 100°. On emploiera pour cette préparation 5 grammes de bioxyde de manganèse pur et environ 25 à 30 grammes de fluorure acide de potassium. Laver le produit avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique jusqu'à ce que le sel commence à se dissoudre en produisant une coloration brune. — Si l'on chauffe le mélange de bioxyde de manganèse et de fluorhydrate de fluorure de potassium un peu plus qu'il n'est nécessaire, la masse fondue prend quelquefois une coloration verte; cependant, la coloration rouge revient peu à peu quand on traite par l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique la masse concassée, et l'on finit par obtenir le même sel.

Le sel de potassium ainsi préparé ressemble complètement au sel de potassium précédent, préparé par précipitation seulement il est moins cristallin. Les recherches suivantes confirment aussi leur identité et prouvent que tous deux sont des sels de manganèse ayant la formule $4\,KFl . Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$.

Pour doser le fluor actif, j'ai traité 0 gr. 5310 par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, puis j'ai dosé volumétriquement par la solution d'hyposulfite. J'ai employé pour ce titrage 21 cent. cubes 4 de solution d'hyposulfite normale à 2/10, ce qui correspondait à 7.65 pour 100 de fluor actif.

Ce dosage suffit déjà à montrer que ce sel ne correspond pas à la formule de Nicklès, car celle-ci exige environ 15 pour 100 de fluor actif. Nicklès a également préparé un sel par fusion de bioxyde de manganèse avec du fluorhydrate de fluorure de potassium, mais il le fait dériver de $MnFl^4$.

J'ai traité dans un creuset de platine 0 gr. 9700 par l'acide sulfurique; après évaporation et réduction du résidu par l'acide sulfureux, j'ai traité la solution par le carbonate de soude; le carbonate d'oxyde de manganèse a fourni 0 gr. 2910 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 2097 de manganèse, ou à 21.62 pour 100.

Comme les 7.65 pour 100 trouvés de fluor actif ne correspondraient qu'à 10.8 pour 100 de manganèse tétravalent, il résulte du dosage du manganèse que la combinaison contient deux fois autant de ce métal, et que, par conséquent, il faut la faire dériver non de $\overset{IV}{Mn}Fl^4$, mais de $\overset{VI}{Mn^2}Fl^6$. Il n'y a point de raison de faire dériver ce sel de $\overset{II}{Mn}Fl^2 . \overset{IV}{Mn}Fl^4$.

J'ai évaporé au bain-marie 0 gr. 9750 avec de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique; j'ai dissous le résidu dans une petite quantité d'eau et je l'ai chauffé avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine. J'ai dissous les sulfates dans l'eau et je les ai précipités, selon la méthode de Tamm, par du carbonate d'ammoniaque; le carbonate d'oxydule de manganèse a fourni 0 gr. 3025 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 4180 de manganèse, ou à 22.36 pour 100.

J'ai évaporé la liqueur filtrée et je l'ai traitée par de l'acide sulfurique. Après avoir éliminé Am^2SO^4, j'ai traité le sulfate de potasse à la manière ordinaire; j'ai trouvé 0 gr. 6720 de K^2SO^4, ce qui correspond à 0 gr. 3020 de potassium, ou à 30.97 pour 100.

Ce résultat montre que ce sel contient, pour 2 atomes de manganèse, 2 atomes de fluor actifs et 4 atomes de potassium.

J'ai fait bouillir dans un creuset de platine 0 gr. 9510 de ce sel avec du carbonate de soude; après décomposition complète, j'ai filtré pour le séparer de l'hydrate de manganèse précipité et j'ai lavé cet hydrate à l'eau bouillante. J'ai précipité au moyen de chlorure de calcium dans une capsule de platine la liqueur filtrée, contenant un grand excès de carbonate de soude; j'ai calciné le mélange précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux, puis j'ai traité le résidu par l'acide acétique. J'ai évaporé à siccité la solution avec le fluorure de calcium non dissous;

lorsque l'acétate de potasse a été lessivé par l'eau, cette solution a fourni un résidu de $CaFl^2$, qui après calcination au creuset de platine pesait 0 gr. 7400, ce qui correspond à 0 gr. 3605 de fluor ou à 37.91 pour 100.

La quantité totale de fluor est donc cinq fois aussi considérable que la quantité de fluor active, par conséquent, le sel contient, pour 2 atomes de manganèse, 4 atomes de potassium et 10 atomes de fluor.

D'après les dosages exécutés jusqu'à présent,

K	30,97	
Mn	22,34	
Fl	38,25	37,91

soit au total 91.6 pour 100, il résulte que le sel contient encore environ 8 pour 100 d'une matière qui est vraisemblablement de l'eau.

J'ai déjà mentionné précédemment que le sel ne perd pas d'eau à 100°; j'ai fait quelques expériences à une température plus élevée.

J'ai mis 0 gr. 9400 dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe à couronne brûlant faiblement; dans l'espace d'une demi-heure, le sel a perdu 0 gr. 650 de son poids; au bout de 15 heures, il avait perdu 0 gr. 0930; dans les 6 heures suivantes, il ne perdit rien.

Le résidu cependant contenait moins de fluor que le sel anhydre; d'après cette constatation, il s'était donc volatilisé un peu d'acide fluorhydrique.

J'ai desséché 0 gr. 8910 pendant 48 heures entre 170 et 180° (1) et j'ai fait bouillir le résidu avec du carbonate de soude, après quoi j'ai dosé le fluor à la manière ordinaire. J'ai trouvé 0 gr. 6650 de fluorure de calcium, ce qui correspond à 0 gr. 3240 de fluor ou à 36.3 pour 100 de la quantité de sel employée. Cependant, comme celle-ci contenait 37.9 pour 100 de fluor, il faut qu'il se soit volatilisé 1 à 2 pour 100 de fluor à l'état d'acide fluorhydrique par le chauffage entre 170 et 180°; le sel absorbe vraisemblablement un peu de l'oxygène de l'eau; en tous cas, le sel desséché à 170° avait pris à la surface une coloration brune. Il faut donc doser l'eau dans ce sel par chauffage avec du protoxyde de plomb. A cet effet, on le chauffe dans un courant d'air et l'on reçoit dans du chlorure de calcium l'eau qui s'est formée. On ne peut pas doser l'eau d'après la perte du poids, car il se produit simultanément des modifications dans les degrés d'oxydation du manganèse.

0 gr. 6400 chauffé avec de l'oxyde de plomb dans un courant d'air a fourni 0 gr. 0475 d'eau, ce qui correspond à 7.42 pour 100. La formule $4\,KFl.Mn^2Fl^6 + 2\,H^2O$ exige 7.32 pour 100 d'eau.

La composition du sel devient donc :

Mn^2	22,34	
K^4	30,97	calculés d'après le dosage du fluor actif.
Fl^{10}	38,25	
$2\,H^2O$	7,42	

Le sel que je viens de décrire prouve donc que le manganèse forme des combinaisons qui sont complètement analogues aux combinaisons de l'aluminium; à l'égard de sa composition, ce sel est analogue à la cryolithe $4\,NaFl.Al^2Fl^6$; seulement cette dernière combinaison est anhydre.

Il est remarquable qu'il ne se forme aucune combinaison de manganèse correspondant à la cryolithe et contenant 6 molécules de fluorure alcalin, tandis que le fer et le chrome forment de ces combinaisons. Il y a peut-être ici quelque chose d'analogue à ce qui a lieu pour les hydrates correspondants ; on ne connaît aucun hydrate de sesquioxyde de manganèse ayant la formule $Mn^2O^6H^6$, mais on connaît $Mn^2O^4H^2$. Le sel de potasse

---

(1) A cette température le sel perd en 48 heures environ 7 p. 100.

en question $Mn^2Fl^{10}K^4$ correspond à un hydrate inconnu qui est situé entre les hydrates dont j'ai parlé et qui aurait la formule $Mn^2O^5H^4$.

Cependant il n'est pas démontré que Nicklès ait obtenu aucun sel ayant la formule $2KFl.MnFl^4$. Pour montrer définitivement qu'on ne peut obtenir un sel semblable, de la manière qu'il a indiquée, il fallait faire quelques expériences relatives à la réaction de l'acide fluorhydrique complètement pur sur le bioxyde de manganèse pur et les faire de telle sorte qu'aucune source d'erreurs ne fût possible. L'acide fluorhydrique ordinaire contient presque toujours des substances qui peuvent réduire le bioxyde de manganèse en formant des combinaisons de sesquioxyde. De même la solution de bioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique ne se réduit-elle pas quand on filtre à travers du papier ? J'ai levé ces doutes par l'expérience suivante :

II.— *Préparation du sel de potassium par précipitation du fluorure de potassium au moyen d'une solution de bioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique.*

J'ai rectifié dans une cornue de platine, sur du permanganate de potassium, de l'acide fluorhydrique très pur (1) ne contenant que quelques matières organiques réductrices. Le liquide distillé était complètement pur et ne contenait pas de mélange qui pût réduire le bioxyde de manganèse. Celui-ci avait été préparé par chauffage de nitrate de manganèse entre 200 et 210°.

J'ai chauffé le bioxyde de manganèse longtemps avec l'acide fluorhydrique dans une capsule de platine et j'ai constaté alors que le bioxyde de manganèse cohérent n'était attaqué que très lentement par l'acide fluorhydrique ; la solution brune qui s'était formée ne contenait que très peu de manganèse ; je l'ai filtrée pour la séparer du sesquioxyde de manganèse non dissous ; pour cette filtration je me suis servi d'un entonnoir de platine et de mousse de platine, afin d'éviter la réduction par le papier. J'ai versé dans une solution de fluorure de potassium le liquide filtré refroidi et il s'est séparé un sel de potassium rouge qui ressemblait complètement à celui précédemment décrit ; je l'ai lavé avec de l'eau contenant de l'acide fluorhydrique et je l'ai desséché d'abord à l'air, enfin à 100°.

J'ai traité 0 gr. 5970 de ce sel par de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique et j'ai dosé directement au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude normale à 2/10 ; il m'en a fallu 23.9 centimètres cubes, ce qui correspond à 0 gr. 0454 de fluor actif ou 7.60 pour 100.

0 gr. 6270 après évaporation de l'acide sulfurique et après le traitement ordinaire ont fourni 0 gr. 1930 de Mn^3O^4, ce qui correspond à 0 gr. 1390 de manganèse ou 22,17 pour 100.

Le rapport entre les atomes de manganèse et les atomes de fluor actifs est donc de $Mn^2 : Fl^2$, *et par conséquent il faut faire dériver le sel de* $\overset{VI}{Mn^2}Fl^6$ *et non de* $\overset{IV}{Mn}Fl^4$.

D'après ce que j'ai rapporté précédemment, chacun des oxydes supérieurs de manganèse donne, quand on le traite par l'acide fluorhydrique étendu, une solution, laquelle fournit, avec une solution de fluorure de potassium à la température ordinaire, le même sel $4KFl.\overset{VI}{Mn^2}Fl^6 + 2H^2O$. *La solution obtenue par l'acide fluorhydrique étendu contient donc toujours un sel de sesquioxyde de manganèse.*

Cependant, comme je l'ai mentionné plus haut, l'acide fluorhydrique réagit très peu sur le bioxyde de manganèse, même quand on chauffe sans interruption et l'on ne comprend guère que Nicklès ait préparé de si grandes qualités de son sel avec de si faibles solutions; on est tenté de croire que le bioxyde de manganèse employé par lui contenait un peu de sesquioxyde.

---

(1) Acide fluorhydrique de Kahlbaum pour analyses.

L'expérience suivante montre combien est insignifiante la réaction de l'acide fluorhydrique sur le bioxyde de manganèse finement pulvérisé.

J'ai chauffé pendant une heure 3 grammes de bioxyde de manganèse pur avec de l'acide fluorhydrique pur, étendu; la solution ainsi formée n'a fourni, avec du fluorure de potassium, que 0 gr. 7 du sel de potassium susdit; d'après ce résultat, on peut calculer qu'il ne s'est dissous que 0 gr. 25 de MnO^2.

Ainsi que je l'ai déjà mentionné précédemment, Gore, dans son célèbre mémoire sur l'acide fluorhydrique, dit que le bioxyde de manganèse n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique anhydre.

La réaction de l'acide fluorhydrique étant si insignifiante, il ne m'a pas été possible de constater si dans la réaction il se dégage de l'oxygène. Cependant il est vraisemblable qu'il s'en dégage, vu l'affinité du fluor pour l'hydrogène, conformément aux équations suivantes :

$$2\,MnO^2 + 8\,HFl = Mn^2Fl^6 + 4\,H^2O + Fl^2$$

et :

$$Fl^2 + H^2O = 2\,HFl + O.$$

II

LE POIDS ATOMIQUE DU FLUOR ET L'EMPLOI DES FLUORURES DOUBLES DE MANGANÈSE POUR LE DÉTERMINER.

A. — *Historique.*

Les recherches les plus anciennes qui puissent servir à la détermination du poids atomique du fluor remontent à Humphrey Davy (1). Il existe bien des travaux antérieurs sur la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique ; mais ces travaux ont fourni des résultats si différents qu'ils n'ont presque pas d'importance. Wenzel (2), Richter (3), Klaproth (4), Dalton (5) et Thomson avaient analysé le spath fluor. Ces chimistes se sont servis ordinairement du même procédé : ils traitaient le spath fluor pulvérisé par l'acide sulfurique et ils pesaient le sulfate de chaux ainsi formé. Klaproth traitait le sulfate de chaux par le carbonate de soude, il calcinait le carbonate de chaux ainsi formé et il pesait enfin la chaux.

Les résultats obtenus par les divers investigateurs ne concordent pas, malgré l'uniformité du procédé ; cela tient à ce qu'il est très difficile de transformer de grandes quantités de spath fluor en sulfate de chaux. Cette circonstance n'avait pas échappé à l'attention de ces investigateurs ; c'est pourquoi ordinairement ils pulvérisaient le sulfate de chaux ainsi formé et recommençaient le traitement par l'acide sulfurique. Malgré tout, ils obtenaient trop peu de sulfate de chaux.

Scheele dans ses recherches avait trouvé que le spath fluor contenait 57 pour 100 de CaO ; Wenzel avait trouvé 56.7 pour 100 de CaO + 10.8 pour 100 de sesquioxyde de fer et de sesquioxyde d'aluminium ; Richter avait obtenu 65 pour 100 de CaO ; Klaproth 67.75 pour 100, Dalton 61.7 pour 100, tandis que le calcul exige 71.79 pour 100 de CaO ($Fl = 19$).

Ces expériences n'ont donc pas donné de résultats exacts ; Davy, au contraire, en a obtenu un presque rigoureux. Il traitait un spath fluor très pur et blanc de Derbyshire

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1814, p. 64.
(2) *Chem. Unters. des Flusspaths* (Étude chimique du spath fluor), Dresde, 1783.
(3) *Gegenstände der Chemie* (Sujets de chimie), t. 2, p. 16.
(4) *Beiträge* (Contributions), t. 4, p. 360 à 365.
(5) *A new system of Chemical philosophy* (Nouveau système de philosophie chimique), t. 2, 2e partie (1810), p. 281.

par l'acide sulfurique pur, et à chaque opération, il calcinait le sulfate de chaux ainsi formé :

Dans la 1re opération, 100 grains de spath fluor ont fourni			159,4	grains de sulfate de chaux ;
Dans la 2e opération, ceux-ci se sont augmentés de		......	6,9	—
— 3e	—	.....	4,2	—
— 4e	—	.....	1,9	—
— 5e	—	.....	1,6	—
— 6e	—	.....	0,9	—
— 7e	—	.....	0,3	—
— 8e	—	.....	0,0	—
		En tout.....	175,2	grains de $CaSO^4$.

Il ressort de ce résultat que le spath fluor fournit 72.14 pour 100 de CaO. Si l'on calcule le poids atomique du fluor d'après l'expérience de Davy, en admettant $O = 16$, et pour le reste les nombres indiqués par Meyer et Seubert, on trouve $Fl = 18.82$; pour $H = 1$, on trouve $Fl = 18.78$.

Dans le célèbre travail de Meyer et Seubert « *Die Atomgewichte der Elemente* » (Les poids atomiques des éléments), on a employé pour calculer l'analyse de Davy le résultat qui se trouve dans la traduction allemande et dans la traduction française de l'ouvrage de Davy, *Elements of the chemical philosophy*, et qui a été reproduit dans le mémoire de Louyet sur le poids atomique du fluor. Davy aurait obtenu 174.2 parties de sulfate de chaux au moyen de 100 parties de spath fluor; d'après ces chiffres, on trouve, d'après le calcul indiqué par Meyer et Seubert, $Fl = 19.04$ ($O = 16$) ou 19.00 ($H = 1$).

Je n'ai pas eu à ma disposition l'édition originale de l'ouvrage susdit de Davy; je ne puis donc constater si ce dernier résultat s'y trouve, mais le mémoire original de Davy dans les *Phisophical Transactions*, 1814, page 64, contient l'analyse que j'ai rapportée plus haut, de laquelle il résulte que Davy avait obtenu 175.2 parties de $CaSO^4$ au moyen de 100 parties de spath fluor. Berzélius du reste cite toujours ce nombre, tant dans l'édition suédoise que dans l'édition allemande de son mémoire sur la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique. Le nombre 174.2 provient probablement d'une faute d'écriture ou d'impression bien qu'il fournisse un résultat exact sur le poids atomique du fluor (1).

Davy a essayé aussi de déterminer par un autre procédé la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique : par exemple, en étudiant la composition du fluorure de calcium, soit synthétiquement, soit par décomposition du sel au moyen de l'acide sulfurique et par pesée du sulfate de chaux ainsi formé; en outre, en transformant l'hydroxyde de soude en fluorure de sodium au moyen de l'acide fluorhydrique ou en neutralisant par l'acide fluorydrique une solution ammoniacale de concentration déterminée.

Berzélius (2) a fait plusieurs essais pour déterminer la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique. En 1875, il avait obtenu, au moyen de 100 parties de spath fluor des mines de fer de Norberg, 173 parties de sulfate de chaux qui avait une couleur rose, car il s'y trouvait une trace de sesquioxyde de fer; ce résultat donnait pour le fluor le poids atomique 19.32; mais il est sans importance à cause du fer contenu dans le spath fluor. Berzélius cependant, tenant à préciser la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique pour opérer sur un terrain solide l'étude de l'acide silicique, effectua de nouvelles déterminations. Craignant que le spath fluor ne contînt toujours une petite quantité d'acide silicique, il fit ses premiers essais avec du fluorure d'argent et du fluorure de baryum (3). Il chauffa au rouge du fluorure d'argent préparé au moyen de carbonate d'argent et d'acide fluorhydrique; le fluorure d'argent se décomposa partiellement; il se

(1) J'ai trouvé plus tard que l'analyse de Davy est exactement reproduite dans George F. Becher : *Atomic weight determinations*.

(2) *Afh. i Fys. Kemi og Min.*, t. 4, p. 243.

(3) *Afh. i Fys. Kemi og Min.*, t. 5, p. 447 et suivantes, 1818.

dégagea de l'acide fluorhydrique hydraté et de l'oxygène et il se sépara de l'argent métallique.

Il traita par l'eau une quantité pesée du mélange ainsi formé d'argent et de fluorure d'argent et il pesa l'argent restant; il précipita ensuite la solution par le chlorure d'ammonium et il pesa le chlorure d'argent; il calcula d'après ces données la capacité de saturation de l'acide fluorhydrique :

4 gr. 751 de AgFl fournirent 5 gr. 3490 de AgCl fondu;
9 gr. 546 — 10 gr. 7465 —

Ces deux résultats coïncident parfaitement et donnent Fl = 19.44 (pour Ag = 107.93 et O = 16).

L'expérience avec le fluorure de baryum a donné le résultat suivant :

6 grammes de fluorure de baryum calciné ont été décomposés par l'acide sulfurique étendu et ont donné 7 gr. 968 de $BaSO^4$, d'où l'on déduit Fl = 19.22. Ce résultat est donc un peu inférieur à celui dérivant de l'expérience avec du fluorure d'argent.

Berzélius a fait les expériences suivantes avec du fluorure de calcium. Il broya finement et lévigea un cristal parfaitement pur et transparent de spath fluor.

Il calcina 10 grammes sans qu'il se produisît de perte; il ne s'en produisit pas davantage lorsqu'il chauffa avec des charbons. Après traitement par l'acide sulfurique concentré et calcination du sulfate de chaux, Berzélius obtint 17 gr. 363 de $CaSO^4$; celui-ci ne changea pas de poids lorsque Berzélius le traita par l'acide sulfurique.

Le calcul d'après cette expérience donne Fl = 19.168. Dans une autre expérience, 10 grammes de ce même spath fluor fournirent 17 gr. 368 de $CaSO^4$, d'où Fl = 19.165.

A l'occasion de ses expériences, Berzélius fait remarquer que toutes les erreurs dans le mode d'opération, ainsi que tous les mélanges étrangers au spath fluor, diminueraient le rendement en sulfate de chaux et augmenteraient le poids atomique du fluor; il ajoute que seul l'emploi d'un acide sulfurique impur pourrait augmenter le poids de sulfate de chaux. Le résultat obtenu dans ces expériences serait donc vraisemblablement plus digne de confiance que les précédents, d'autant plus que le spath fluor employé était apparemment exempt de silice, car il n'était pas décomposé par l'acide sulfurique concentré.

Berzélius cependant, ayant remarqué plus tard que, dans les analyses de quelques fluorures doubles, il trouvait toujours plus d'acide sulfurique que ne l'indiquait le calcul, reprit ses recherches (1). Il se servit du même spath fluor, mais il obtint le même résultat; cependant il trouva, en analysant très exactement ce spath fluor, que celui-ci contenait 0.15 pour 100 de phosphate de chaux mélangé d'un peu de phosphate de manganèse. Le spath fluor ne contenait donc que 99.5 pour 100 de $CaFl^2$ et le sulfate de chaux formé ne contenait que 17 gr. 313 de $CaSO^4$.

Berzélius prépara donc au moyen de ce spath fluor un acide fluorhydrique très pur, et il le traita par du carbonate de chaux pur, de telle sorte que l'acide ne fût pas saturé; il lava le fluorure de calcium ainsi formé, il le traita par l'acide chlorhydrique concentré et il le lava à nouveau jusqu'à ce que la dernière trace de matière soluble eût été éliminée.

100 parties de ce fluorure de calcium fournirent, après traitement par l'acide sulfurique et calcination du sulfate de chaux, 174.9 ainsi que 175 et 175.12 parties de $CaSO^4$. En partant du nombre 175, on trouve par le calcul que Fl = 18.87.

A l'occasion de ce résultat expérimental, Berzélius prévoit une objection : c'est que le nombre trouvé pour l'acide fluorhydrique (267.59) n'est pas un multiple du nombre atomique de l'hydrogène (6.25). Il ajoute qu'il ne faudrait cependant pas conclure, de ce que le poids atomique de l'oxygène était un multiple du poids atomique de l'hydrogène, qu'il en dût être de même pour les poids atomiques des autres éléments. Le poids ato-

(1) *Ann. Phys.*, t. 1, p. 37 (1824).

mique de l'hydrogène était si faible qu'une erreur d'observation pouvait devenir plus grande que le nombre l'exprimant, et il serait nécessaire de se livrer à un contrôle plus exact que celui précédemment effectué pour confirmer l'hypothèse. Jusqu'alors, on ne connaissait pas de relations physiques d'après lesquelles il fût indispensable à la nature qu'il y eût ces relations de multiciplicité entre les poids atomiques des éléments et, s'il n'en était pas ainsi, il était bien permis de ne voir dans tout cela qu'une simple hypothèse.

Berzélius, on le voit par ses observations, ne se laissait pas influencer par l'hypothèse de Prout; il n'en fut pas tout à fait de même de l'investigateur qui tenta après lui de déterminer le poids atomique du fluor. Louyet (1) employa pour ces expériences le spath fluor de Derbyshire.

1 gramme de ce spath lui a fourni 1 gr. 735 ainsi que 1 gr. 736 et 1 gr. 735 de $CaSO^4$; la moyenne 1 gr. 7353 donne $Fl = 19.20$.

Les expériences faites avec du fluorure de calcium préparé artificiellement au moyen de chaux carbonatée cristallisée et d'acide fluorhydrique pur ont donné le même résultat:

1 gramme de $CaFl^2$ a fourni 1 gr. 737 ainsi que 1 gr. 734 et 1 gr. 735 de $CaSO^4$, d'où $Fl = 19.20$.

Louyet, en raison de cette coïncidence, considéra comme exact le nombre atomique qu'il avait trouvé. Il constata cependant qu'il était difficile d'obtenir une décomposition complète du spath fluor par l'acide sulfurique; en même temps, le nombre trouvé lui paraissait douteux comme n'étant pas un multiple du nombre atomique de l'hydrogène par un nombre entier. Certainement, les nombres atomiques du chlore du brome et de l'iode n'étaient pas non plus des multiples du nombre atomique de l'hydrogène, mais le fluor paraissait à Louyet se rapprocher tellement de l'oxygène que son nombre atomique devait vraisemblement être, comme était celui de l'oxygène, un multiple du nombre atomique de l'hydrogène. Il reprit donc les recherches. Les premières expériences furent exécutées avec du fluorure de sodium parce que ce sel est facile à préparer à l'état de pureté, qu'il est peu hygroscopique et qu'il est complètement décomposable par l'acide sulfurique ; les expériences ont montré que le rendement en sulfate de soude était plus élevé qu'il ne devrait être si les nombres atomiques précédemment trouvés étaient exacts, bien qu'il y eût des pertes inévitables.

1 gramme de fluorure de sodium donna 1 gr. 686, ainsi que 1 gr. 683 et 1 gr. 685 de $NaSO^4$, ce qui correspond à $Fl = 19.136$.

Louyet recommença donc ses expériences avec le fluorure de calcium; il ne doutait pas que la matière qu'il avait précédemment employée ne fût pure, mais vraisemblablement la décomposition par l'acide sulfurique n'avait pas été complète. Pour obtenir la décomposition totale, Louyet ôta du creuset le sulfate de chaux pesé, il le pulvérisa avec soin, il pesa une partie de la poudre et traita celle-ci par l'acide sulfurique; d'après l'augmentation de poids obtenue, il calcula l'augmentation pour toute la quantité de sulfate de chaux; il espérait obtenir ainsi un résultat exact. Il n'opérait ordinairement que sur 1 gramme de fluorure de calcium. Il a fait observer du reste que l'on peut aussi obtenir directement un bon résultat en observant certaines mesures de précaution; il faut alors remuer le fluorure lentement et à basse température avec l'acide sulfurique au moyen d'une spatule de platine jusqu'à ce que le sel ait été complètement dissous. Chauffer peu à peu le liquide clair ainsi formé, d'abord très faiblement, puis au rouge. On obtient ainsi un résidu qui, lorsqu'on continue à le traiter par l'acide sulfurique, ne change pas de poids.

1 gramme de spath fluor donna 1 gr. 742, ainsi que 1 gr. 744, puis 1 gr. 745, puis 1 gr. 744, puis 1 gr. 7435 et 1 gr. 7435 de $CaSO^4$, ce qui donne en moyenne $Fl = 19.028$.

---

(1) *Ann. Chim.*, 3e série, t. 25, p. 291 (1849).

D'après Louyet, il n'est pas aussi facile d'opérer avec le fluorure de calcium préparé artificiellement, car celui-ci ne forme pas avec l'acide sulfurique une solution claire; en outre, le dégagement d'acide fluorhydrique est plus violent et l'on ne peut éviter des pertes.

1 gramme de fluorure de calcium préparé artificiellement donna 1 gr. 741, ainsi que 1 gr. 741 et 1 gr. 743 de $CaSO^4$, d'où l'on déduit par le calcul Fl = 19.056.

Louyet a travaillé aussi avec d'autres fluorures. Il n'a pu transformer directement le fluorure de baryum en sulfate de baryte, car la décomposition était incomplète.

Louyet avait donc dissous du fluorure de baryum pur dans de l'acide nitrique étendu et bouillant; il précipita la solution au moyen d'acide sulfurique étendu; il calcina le sulfate de baryte ainsi formé et il ajouta au précipité calciné le résidu d'évaporation de la liqueur filtrée.

1 gramme de fluorure de baryum donna 1 gr. 322 ainsi que 1 gr. 331 et 1 gr. 330 de $BaSO^4$. En décomposant directement par l'acide sulfurique, Louyet n'avait obtenu que 1 gr. 289 et 1 gr. 288 de $BaSO^4$. D'après le résultat exact, on trouve par le calcul Fl = 19,024.

Louyet, bien que ce nombre coïncide parfaitement avec celui qu'il avait obtenu au moyen du spath fluor naturel pur, n'osa cependant point déduire de cette expérience le poids atomique du fluor, car le fluorure de baryum peut présenter certaines modifications dans sa composition : il se forme un sel acide, dont l'acide fluorhydrique ne peut être chassé qu'entre 200° et 300°. Louyet employa également le fluorure de plomb pour des expériences de ce genre. Après avoir dissous 5 grammes de fluorure de plomb dans l'acide nitrique, il précipita la solution par l'acide sulfurique et, pour le reste, il traita ce fluorure comme le fluorure de baryum; il obtint ainsi 6 gr. 179, ainsi que 6 gr. 178 et 6 gr. 178 de $PbSO^4$, ce qui correspond à Fl = 19,136.

La plupart des expériences de Louyet ont donc démontré que le poids atomique du fluor est assez voisin de 19,0.

Dans son célèbre « Mémoire sur les équivalents des corps simples », Dumas (1) mentionne aussi le poids atomique du fluor, et il trouve, dans une expérience personnelle, Fl = 19,0.

Dumas part du fluorure de calcium et il le décompose par l'acide sulfurique, mais il reconnaît les difficultés que présente ce procédé : il faut pulvériser ce sel très finement, le laver à l'acide fluorhydrique, le dessécher, puis le traiter par l'acide sulfurique à demi dilué, en chauffant, pendant 15 à 20 heures, évaporer à siccité et calciner, renouveler ce traitement 4 à 5 fois jusqu'à ce que l'on ait obtenu un poids constant.

0 gr. 495 de $CaFl^2$ donna 0 gr. 864 de $CaSO^4$, ce qui correspond à Fl = 18,976.

Les expériences avec le fluorure de potassium et le fluorure de sodium ont présenté des difficultés particulières, car les sulfates formés par la décomposition montaient le long des parois de la capsule et redescendaient par-dessus le bord : il se servit d'un creuset de platine dans lequel il plaça deux diaphragmes de fil de platine.

0 gr. 777 de NaFl fondu donna 1 gr. 312 de Na^2SO^4; d'où Fl = 19,04.
1 gr. 737 de NaFl fondu donna 2 gr. 930 de Na^2SO^4; d'où Fl = 19,09.
1 gr. 483 de KFl fondu donna 2 gr. 225 de K^2SO^4; d'où Fl = 18,96.
1 gr. 309 de KFl fondu donna 1 gr. 961 de K^2SO^4; d'où Fl = 19,05.

De Luca (2), enfin, a déterminé le poids atomique du fluor en transformant du spath fluor en sulfate de chaux, comme les premiers investigateurs dans ce domaine; il se servait de spath fluor de Toscane très pur, il le broyait toujours finement et il le traitait à plusieurs reprises par l'acide sulfurique. La réaction dura un mois et Luca fut forcé d'introduire, pour le résidu d'évaporation de l'acide sulfurique, une cor-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. 55, p. 169 à 171.
(2) *Comptes rendus*, t. 51, p. 299 (1862).

rection qui n'était pas tout à fait insignifiante, car elle était d'un milligramme par centimètre cube.

0 gr. 9305 de $CaFl^2$ donna	1 gr. 6300 de $CaSO^4$; par suite le calcul indique que	Fl =	18,83
0 gr. 8360	— 1 gr. 4590	—	18,98
0 gr. 5020	— 0 gr. 8755	—	19,00
0 gr. 3985	— 0 gr. 6945	—	19,04

En outre, Frémy a déduit le poids atomique du fluor de quelques expériences qui cependant n'avaient pas été exécutées exclusivement dans ce but. Les résultats ont été assez variables.

B. — *Expériences personnelles.*

Les résultats que je viens de rapporter, et qui proviennent d'expérimentateurs antérieurs à moi, montrent que le poids atomique du fluor n'avait pas été trouvé avec une grande exactitude; cette détermination était donc insuffisante, surtout en comparaison des déterminations d'autres poids atomiques. Une grande partie des anciennes expériences a fourni des nombres ne dépassant pas 19; cela tenait surtout à ce que les combinaisons employées n'étaient pas complètement pures; cependant nous remarquons un fait singulier; l'expérience de Humphrey Davy, la plus ancienne de toutes, coïncide presque complètement avec une des expériences de Berzélius : celle que ce chimiste a considérée comme décisive et qui a fourni le résultat Fl = 18,82 et Fl = 18,87. Les autres expériences de Berzélius avaient toujours fourni des résultats supérieurs à 19. Toutes les recherches postérieures, depuis celles de Louyet jusqu'à celles de de Luca, montrent que le poids atomique du fluor est très près de 19,0.

Les essais ont toujours été faits avec d'assez petites quantités de substances; on n'en prenait ordinairement que 1 gramme et souvent moins. En outre, presque toutes les expériences postérieures ont été exécutées d'après un seul principe : la décomposition des fluorures par l'acide sulfurique.

Il m'a donc paru désirable de déterminer le poids atomique du fluor par un autre procédé, car même le résultat que Berzélius avait obtenu autrefois par transformation du fluorure d'argent en chlorure d'argent différait notablement des nombres auxquels conduisent tous les essais postérieurs, puisque Berzélius avait trouvé le poids atomique 19,4.

Les fluorures doubles de manganèse, essayés et préparés par moi, devaient pouvoir servir : en déterminant la quantité d'iode correspondant à la quantité de fluor active, on devait obtenir une base certaine pour la détermination du poids atomique susdit, pourvu que les poids atomiques des autres éléments contenus dans la combinaison eussent été déterminés avec une exactitude suffisante.

Parmi les fluorures doubles que j'ai mentionnés, le plus facile à obtenir pur est le fluorure double de manganèse et d'ammonium; cette combinaison offre aussi un avantage : c'est qu'il est très facile de préparer à l'état pur les diverses substances au moyen desquelles on la prépare, et qu'elle est anhydre.

Le poids atomique de l'azote a été déterminé avec précision; quant au poids atomique du manganèse, il est exactement connu d'après les recherches de Dewar et Scott (1), qui ont pris le permanganate d'argent pour base de leur détermination, ainsi que d'après les recherches de Marignac (2), lesquelles ont confirmé les résultats publiés par Dewar et Scott.

Voici quel devait être le principe que je me proposais d'employer pour la détermination du poids atomique du fluor : doser le fluor actif, d'après l'iode mis en liberté, et doser ce dernier au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude dont on détermine par pesée la quantité employée.

---

(1) *Chemical News*, 2 mars 1883.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 23, p. 123 (1884).

J'ai préparé au moyen de sulfate d'oxydule de manganèse pur le sesquioxyde de manganèse employé pour la préparation du fluorure double de manganèse et d'ammonium ; j'ai précipité ce sel partiellement par le carbonate de soude pour le purifier davantage ; j'ai fait ensuite digérer le reste de la solution avec le carbonate de manganèse lavé et j'ai traité par l'hydrogène sulfuré la liqueur filtrée ; après avoir éliminé ce dernier par ébullition, j'ai précipité par une solution d'acide oxalique la solution de sulfate de manganèse pure, filtrée clair. J'ai lavé soigneusement l'oxalate précipité, jusqu'à ce qu'il fût tout à fait exempt d'acide sulfurique, et, après avoir lavé à l'alcool, j'ai desséché à la température ordinaire. J'ai calciné le sel sec, peu à peu, par petites portions et j'ai ensuite décomposé par ébullition avec de l'acide nitrique étendu l'oxyde salin de manganèse qui s'était formé alors ; il s'est formé ainsi une solution de nitrate de manganèse ; je l'ai évaporée et j'ai chauffé le résidu entre 200 et 210° ; il m'a fourni du bioxyde de manganèse qui, par calcination dans un courant d'oxygène, m'a fourni un sesquioxyde de manganèse complètement exempt d'autres métaux.

L'acide fluorhydrique qui m'a servi pour la préparation du fluorure double de manganèse et d'ammonium avait été préparé, dans les premières expériences que j'ai faites, au moyen d'acide fluorhydrique commercial très pur que j'avais redistillé pour l'obtenir exempt d'acide silicique ; le premier quart du liquide distillé a été considéré comme contenant du fluorure de silicium et n'a pas été employé ; Berzélius dit avoir obtenu de cette manière de l'acide fluorhydrique suffisamment pur. J'ai remarqué cependant, comme je l'expliquerai plus tard, que l'acide fluorhydrique qui avait été ainsi préparé et que l'on pouvait croire pur, contenait une petite quantité de fluorure de silicium qui souillait ensuite le fluorure double de manganèse et d'ammonium, car ce sel contenait du fluorure double de silicium et d'ammonium ; la détermination du poids atomique effectuée avec ce produit impur donnerait donc un résultat trop élevé.

Pour préparer de l'acide fluorhydrique complètement pur, j'ai traité partiellement, au moyen de fluorure de potassium, de l'acide fluorhydrique très pur (de Kahlbaum) en ajoutant un peu de carbonate de potassium ; lorsque le fluorure double de silicium et de potassium se fut déposé, j'ai décanté sur un filtre le liquide clarifié ; j'ai ajouté à la liqueur filtrée une solution de permanganate de potassium jusqu'à ce que celle-ci ne se décolorât plus ; j'ai ensuite distillé l'acide fluorhydrique dans un appareil de platine et j'ai maintenu la température à un degré assez bas.

Ainsi préparé, l'acide fluorhydrique est très pur et il ne donne pas de réaction quand on le laisse digérer avec la solution de chloropurpuréosesquichlorure de cobalt, que Jörgensen a recommandée comme un réactif très sensible du fluorure de silicium dans l'acide fluorhydrique.

J'ai ensuite dissous le bioxyde de manganèse pur dans l'acide fluorhydrique pur ainsi préparé, et j'ai mélangé la solution ainsi formée avec une solution concentrée de fluorure d'ammonium complètement pur.

Mais ici se présente une circonstance qui, malgré la pureté des substances employées, peut contribuer à faire que le fluorure double d'ammonium et de manganèse ne soit pas complètement pur. Quand on verse une solution assez concentrée de fluorure de manganèse dans une solution de fluorure d'ammonium saturée, il se forme un produit qui fournit un résultat différent lors de la détermination du poids atomique ; cela provient de ce que le précipité entraîne un peu de fluorure d'ammonium ou de ce que, dans ces conditions, il y a peut-être tendance à la formation d'un sel contenant 6 NH^4Fl. Si, au contraire, on procède inversement, en versant une solution de fluorure d'ammonium à demi saturée dans la solution, un peu étendue, de sesquioxyde de manganèse dans l'acide fluorhydrique, il se forme, lorsque l'on continue à remuer, un précipité nettement cristallin de fluorure double de manganèse et d'ammonium ; ce précipité est aussi pur que possible si l'on n'emploie pas plus de fluorure d'ammonium qu'il n'est nécessaire pour la précipitation, de telle sorte que le liquide qui recouvre le précipité présente encore une couleur brun foncé.

On laisse le précipité se déposer complètement, on décante le liquide dans lequel il

baigne et on verse le fluorure double de manganèse et d'ammonium sur un filtre de fine toile de platine, placé dans un entonnoir en gutta-percha ; on lave le précipité à plusieurs reprises avec un mélange d'eau et d'acide fluorhydrique étendu, exempt d'acide fluosilicique ; on éprouve ainsi une perte inévitable, car le sel est soluble dans le liquide laveur, mais d'autant moins qu'il est en plus grands cristaux. Après lavage, on étend le fluorure double de manganèse et d'ammonium sur une feuille de platine et on le dessèche à l'air, en le mettant partiellement à l'abri de la lumière ; on l'étale de temps en temps sur la feuille de platine et enfin on le dessèche sur l'acide sulfurique. Il se forme alors une poudre cristalline qui, au microscope, paraît complètement homogène et qui présente une belle couleur rouge.

Pour le dosage de l'iode qui correspond au fluor actif, on prépare une solution d'hyposulfite de soude, $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$, qui contienne environ 25 grammes de ce sel par litre ; au moment de s'en servir, on en détermine chaque fois la concentration par rapport à une quantité donnée d'iode sublimé deux fois. Pour éviter toute erreur dans la mesure des liquides, je pesais les solutions.

Je vais maintenant communiquer les résultats des déterminations de poids atomique opérées d'après cette méthode ; je commencerai par mentionner plusieurs dosages dont le résultat a été inexact à cause des défectuosités, que j'ai déjà mentionnées, de la méthode de préparation du sel employé. On constate, à ce propos, que la méthode elle-même est exacte et fournit des résultats uniformes quand on emploie le même produit ; en même temps, il ressort de là que l'erreur provient des causes par moi indiquées.

I. — *Expériences qui, pour diverses causes, ont donné un résultat inexact.*

Expériences I. — J'ai préparé le fluorure de manganèse et d'ammonium qui a servi pour cette expérience, au moyen d'un acide fluorhydrique qui n'était pas complètement exempt de fluorure de silicium, en versant la solution fluorhydrique du sesquioxyde de manganèse dans une solution concentrée de fluorure d'ammonium.

J'ai versé 2 gr. 467 dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium exempt d'acide iodique ; après avoir pesé le tout, j'ai ajouté une solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration ; j'ai pesé ensuite les solutions réunies. La différence entre les pesées a montré qu'il avait été consommé 122 gr. 09 de la solution d'hyposulfite. Ces 122 gr. 09 correspondaient, d'après un dosage opéré simultanément, à 1 gr. 666772 d'iode.

Si l'on se sert des nombres atomiques calculés par L. Meyer et Seubert, $N = 14,01$ et $I = 126,54$ (pour $H = 1$), ainsi que de $Mn = 55$, on a :

$$\frac{4\,NH^4Fl.Mn^2Fl^6}{I^2} = \frac{182.04 + 10\,x}{253.08} = \frac{2.467}{1.666772};$$

$$x = \frac{253.08 \times 2.467}{16.66772} \div 18.204 = 19.254 = Fl.$$

Expérience II. — Le fluorure double de manganèse et d'ammonium avait été préparé avec de l'acide fluorhydrique presque pur, mais pas tout à fait exempt de fluorure de silicium ; dans ce cas encore, je filtrai la solution fluorhydrique du bioxyde de manganèse en la faisant couler dans une solution concentrée de fluorure d'ammonium et j'opérai tout à fait comme je l'ai indiqué précédemment. Cependant je laissai le sel sécher à l'air plus longtemps ; dans ces circonstances, la composition peut changer si la lumière n'est pas complètement exclue.

Je traitai 6 gr. 9668 de fluorure double de manganèse et d'ammonium comme je l'ai indiqué plus haut ; il fallut 360 gr. 80 d'une solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 4 gr. 712137 d'iode.

De là on déduit par le calcul comme plus haut : $x = 19.213 = Fl.$

Le nombre trouvé est un peu plus petit que celui fourni par l'expérience I; cela pro-

vient certainement de ce que le fluorure double de manganèse et d'ammonium contenait moins de fluorure double de silicium et d'ammonium.

Expérience III. — J'ai employé le même produit que dans l'expérience II; 5 gr. 754, traités comme précédemment, exigèrent 275 gr. 80 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 3 gr. 88932 d'iode.

On déduit par le calcul $x = 19.238 = Fl$.

La méthode donne par conséquent de bons résultats avec ce même produit.

Expérience IV. — Le fluorure double de manganèse et d'ammonium a été préparé ici au moyen d'un acide fluorhydrique qui contenait beaucoup de fluorure de silicium.

6 gr. 3487, après avoir été traités de la manière ordinaire, exigèrent 306 gr. 07 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 4 gr. 2822 d'iode.

On déduit de là, comme il est précédemment indiqué : $x = 19.317$.

Expérience V. — J'ai employé le même produit que dans l'expérience IV, seulement je l'ai desséché plus longtemps au-dessus de l'acide sulfurique.

5 gr. 4510 exigèrent après le traitement ordinaire 262 gr. 10 d'une solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 3 gr. 67118 d'iode.

De là on déduit par le calcul : $x = 19.373$.

Les deux expériences mentionnées en dernier lieu montrent nettement que, quand on emploie un acide fluorhydrique riche en fluorure de silicium, la détermination du poids atomique donne un résultat plus élevé. L'expérience suivante montre néanmoins que l'on obtient aussi des résultats plus élevés en employant de l'acide fluorhydrique exempt de fluorure de silicium et en précipitant le sel par une solution très concentrée de fluorure d'ammonium.

Expérience VI. — J'ai précipité une solution assez concentrée du bioxyde de manganèse dans de l'acide fluorhydrique exempt de fluorure de silicium, en ajoutant une solution concentrée de fluorure d'ammonium. J'ai lavé et desséché de la manière ordinaire le fluorure double de manganèse et d'ammonium.

5 gr. 3112 exigèrent, après le traitement habituel, 253 gr. 68 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 3 gr. 56785 d'iode.

De là on déduit par le calcul : $x = 19.469$.

Le résultat est ici plus élevé même que dans les précédentes expériences. Pour essayer s'il était possible de purifier la préparation pour obtenir un meilleur résultat, j'ai dissous dans de l'acide fluorhydrique la partie non employée du sel et j'ai précipité la solution en remuant avec une solution plus étendue de fluorure d'ammonium. J'ai traité ce précipité comme d'ordinaire; il eut après dessiccation un aspect plus cristallin que celui de la préparation primitive. Avec ce sel purifié, j'ai fait l'expérience suivante :

Expérience VII. — 2,5340 grammes de sel purifié exigèrent, après le traitement ordinaire, 121 gr. 72 d'une solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 1 gr. 71212 d'iode.

De là on déduit par le calcul : $x = 19.252$.

On voit par là que la purification du sel a fait trouver un résultat inférieur lors de la détermination de poids atomique.

Cependant dans toutes les expériences mentionnées précédemment, il entre en jeu beaucoup de causes d'erreurs, de diverse nature, qui toutes conduisent à un poids atomique trop élevé, car, par suite des impuretés du sel, il y a moins d'iode mis en liberté. Le dénominateur de la fraction devient trop petit et le résultat par conséquent trop élevé.

Les trois expériences suivantes ont été effectuées avec un produit beaucoup plus pur; pour le préparer, j'avais eu recours à des précautions aussi minutieuses. Cependant le produit contenait encore une trace de fluorure double de silicium et d'ammonium.

Expérience VIII. — J'ai préparé le fluorure double de manganèse et d'ammonium qui m'a servi pour cette expérience, au moyen d'un acide fluorhydrique exempt de

fluorure de silicium et de matières réductrices, en précipitant la solution de fluorure de manganèse pure par une solution à demi saturée de fluorure d'ammonium; j'ai desséché le sel à l'abri de la lumière, d'abord à l'air, puis au-dessus de l'acide sulfurique et je l'ai employé immédiatement après dessiccation. Le sel présentait une plus belle cristallisation que les produits précédents; toutefois, il contenait encore une petite trace de silicium.

3 gr. 6010 exigèrent, après le traitement habituel, 174 gr. 11 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 2 gr. 4434 d'iode.

De là on déduit par le calcul : Fl = 19.094.

Expérience IX. — J'ai employé le même produit que dans l'expérience VIII.

3 gr. 9020 exigèrent après le même traitement 188 gr. 70 d'une solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 2 gr. 64814 d'iode.

Fl = 19.087.

Expérience X. — 4 gr. 7770 de fluorure double de manganèse et d'ammonium exigèrent, après le traitement ordinaire, 231 gr. 35 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 3 gr. 24666 d'iode; *la solution d'hyposulfite fut ajoutée aussi rapidement que possible.*

Fl = 19.033.

Les trois dernières expériences montrent nettement l'influence qu'avaient exercée les impuretés dans les produits précédemment employés.

Le produit employé dans les dernières expériences contenait cependant du fluorure de silicium, mais en quantité insignifiante; pour l'éliminer complètement des expériences suivantes, j'ai lavé longtemps le fluorure double de manganèse et d'ammonium avec l'acide fluorhydrique pur étendu; il se produit ainsi naturellement une perte, car une assez grande quantité de sel passe en solution, mais au moyen de fluorure d'ammonium on peut dans la liqueur filtrée le précipiter à nouveau.

Le fluorure double de manganèse et d'ammonium ainsi préparé était un produit cristallin, parfaitement homogène; j'en ai constaté la pureté par l'examen microscopique.

II. — *Expériences qui ont donné des résultats parfaitement dignes de confiance.*

Expérience XI. — 3 gr. 1199 du fluorure double de manganèse et d'ammonium très pur que je viens de mentionner exigèrent, après le traitement habituel, 158 gr. 90 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 2 gr. 12748 d'iode.

De là on déduit par le calcul Fl = 18.91.

Expérience XII. — Cette expérience a été faite avec un nouveau produit : 3 gr. 9190 exigèrent, après le traitement ordinaire, 189 gr. 63 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 2 gr. 6702 d'iode.

De là on déduit par le calcul Fl = 18.94.

Expérience XIII. — 3 gr. 5005 du même produit que dans l'expérience XII exigèrent 169 gr. 084 d'une solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 2 gr. 38429 d'iode.

De là on déduit le calcul Fl = 18.95.

Pour constater que le produit employé dans les dernières expériences était aussi pur que possible, j'en ai dissous une partie à la température ordinaire dans de l'acide fluorhydrique étendu et j'ai précipité par addition d'une solution d'ammonium à demi-saturée. J'ai lavé et desséché soigneusement ce précipité. Ce produit, après la purification, donnant à la détermination de poids atomique le même résultat qu'avant, il était légitime de considérer comme pur le sel primitif.

Expérience XIV. — 1 gr. 2727 de ce sel purifié exigea 61 gr. 54 de solution d'hyposulfite de soude, ce qui correspond à 0 gr. 86779 d'iode.

De là on déduit par le calcul Fl = 18.91.

Les derniers produits doivent donc être considérés comme purs.

Voici le résultat total des quatre dernières expériences :

3 gr. 1199 + 3 gr. 9190 + 3 gr. 5005 + 1 gr. 2727 = 11 gr. 8121 de fluorure double de manganèse et d'ammonium contenaient une quantité de fluor active, qui correspondait à 2 gr. 12748 + 2 gr. 67020 + 2 gr. 38429 + 0 gr. 86779 = 8 gr. 04976 d'iode.

De là on déduit par le calcul :

$$x = \frac{253.08 \times 11.8121}{80.4976} \div 18.204 = 37.145 \div 18.204 = 18.941.$$

Par conséquent, pour H = 1, le poids atomique du fluor Fl = 18.94.

Pour O = 16, on trouve Fl = 18.99.

Il n'est donc pas douteux que le poids atomique du fluor ne soit 19.0, si O = 16.

Copenhague, Laboratoire de l'Institut polytechnique, avril 1887.

LES SOIES SAUVAGES

(Extrait d'une Conférence faite devant l'Association pour l'avancement des sciences de Berlin.)

Par le docteur O.-N. WITT.

Sous le nom de soies sauvages, il faut entendre toutes celles qui sont fournies par d'autres larves que le *bombyx mori* (Linné), ver à soie domestiqué. Comme bien d'autres, l'industrie des soies sauvages remonte à des milliers d'années. Après un long temps de prosperité, elle est tombée, en Europe du moins, dans un oubli complet d'où l'on tente depuis quelques années de la tirer : un prochain avenir nous dira si ces tentatives aboutiront à la résurrection d'une grande et intéressante industrie.

La soie du *bombyx mori* est bien connue : son histoire est plus complète que celle d'aucune autre fibre textile, depuis surtout que l'on a pu, aux textes des historiens et des chroniqueurs des pays d'Occident, opposer et comparer les indications plus complètes des livres et des traditions de l'Extrême-Orient. Nous savons ainsi que, depuis plus de 7,000 ans, la soie du ver du mûrier est connue, utilisée et manufacturée par des procédés qui diffèrent peu de ceux que nous mettons en œuvre de nos jours.

Confinée pendant longtemps au cœur de l'empire chinois, l'industrie de la soie paraît s'être implantée vers le IV^e siècle avant J.-C., d'abord au Japon, puis dans les Indes. Ce n'est qu'au II^e siècle précédant notre ère, que les Grecs et les Romains reçurent, par l'intermédiaire des Parthes, les premiers tissus de soie véritable.

Nous ne nous étendrons pas sur les détails que l'histoire nous a laissés, vérité ou légende, sur l'élevage des vers à soie dans les palais de l'empereur Justinien, puis dans l'île de Cos. Il nous suffit de retenir ceci : c'est qu'avant le IV^e siècle, la Chine seule élevait le ver du mûrier et manufacturait la soie qu'il produit, la soie type.

Cette constatation a son intérêt, car les littératures de l'Asie occidentale, la Bible, les inscriptions cunéiformes, les livres sacrés de l'Inde et nombre des documents antérieurs aux II^e et IV^e siècle avant J.-C., font mention de divers tissus qui ne peuvent avoir été composés avec les fibres végétales connues dans ces temps. La plupart des commentateurs — ainsi Luther dans sa traduction de la Bible — ont vu dans ces tissus des étoffes de soie ; et cependant nous savons que l'élevage du ver à soie a quitté l'Empire du Milieu vers 400 ans avant J.-C. seulement. Que conclure de ces faits, sinon qu'à défaut de la soie type, presque tous les peuples, dès la plus haute antiquité, ont filé la soie des divers saturnides fixés sur leurs territoires, la soie sauvage. Il n'est pas de pays où ne se rencontrent des papillons de nuit dont les larves s'enveloppent de cocons plus ou moins riches en soie. Lorsque l'on observe une chenille bâtissant son cocon, développant son fil et l'entre-croisant par un continuel va-et-vient, on ne peut méconnaître

l'analogie de ce travail avec celui du tisseur : quoi de surprenant à ce que les premiers peuples civilisés aient cherché à dévider ce fil pour en faire des étoffes.

En Grèce et à Rome, on se servait des étoffes de Cos fabriquées avec de la soie du *bombyx otus*. Aristote nous a laissé une description assez circonstanciée du travail de cette soie, description que Pline a reproduite plus tard ; il nous apprend comment cette industrie fut créée par une jeune fille de Cos, nommée Pamphyle, comment le cocon était ramolli, désagrégé, puis la fibre mise en fuseau et filée à la manière du lin.

Dans les Indes, les soies sauvages étaient connues et employées dès les temps les plus reculés ; les Hindous n'apprirent rien de véritablement nouveau lorsqu'ils furent initiés par les Chinois à la production de la soie du *bombyx mori*; ce ne fut là qu'un perfectionnement apporté à une vieille industrie nationale, l'adjonction d'une espèce, dont la soie est plus belle et plus abondante, aux nombreuses variétés d'insectes à soie qu'ils utilisaient déjà.

En Europe, au milieu des continuelles luttes de nations et de races, l'industrie des soies indigènes, des soies de Cos, est tombée dans l'oubli ; seule, la soie du *bombyx mori* a continué, depuis son importation, à être mise en œuvre. Mais les peuples d'Extrême-Orient n'ont, à aucune époque, abandonné l'industrie des soies sauvages qui, dans les Indes et la Chine, prospère toujours à côté de l'industrie de la soie type. Certains peuples, à civilisation rudimentaire utilisent les soies sauvages suivant des procédés inventés très probablement dans le pays même.

C'est ainsi que les Madécasses fabriquent, avec la soie du *borocera madagascarensis* (Bois-Duval), des étoffes connues sous le nom de *Lamba-Landy*, remarquables par leur exceptionnelle solidité.

On se souvient qu'il y a quelque dizaine d'années, des maladies, que l'on a attribuées à des micro organismes parasitaires, ont failli anéantir la sériciculture européenne. Le mal fut rapide et si intense que l'on vit en peu d'années la production de la soie tomber de 60, 80 et même 90 0/0. Devant ce désastre, l'attention de nos industriels se reporta de nouveau sur les soies sauvages.

On avait oublié que, vers le milieu du XVIII^e siècle, un médecin allemand, Rumphius, attaché en qualité de botaniste à la Compagnie hollandaise des Indes orientales, avait décrit soigneusement plusieurs insectes producteurs de soie sauvage, notamment celui qui fournit la soie *Tussur*. Ce savant dit, dans son ouvrage devenu extrêmement rare : « Si nos nationaux (les Hollandais et les Allemands) s'entendaient mieux à travailler la soie, ils obtiendraient avec ces cocons des étoffes aussi belles que celles que produisent les Hindous. » Mais, nous l'avons dit, les travaux de Rumphius étaient tombés dans l'oubli, et la nouvelle découverte des soies sauvages, vers 1850-60, éveilla un grand mouvement d'intérêt et de curiosité. La France qui, de tout temps, s'est occupée avec prédilection de l'industrie de la soie, envoya des missions au Japon et en Chine pour y étudier la culture des producteurs de soies sauvages et en rapporter les semences ; sous l'habile et énergique impulsion de Guérin-Méneville, l'acclimatation de ces espèces nouvelles fit de rapides progrès. On s'arrêta surtout à la chenille de l'*Ailanthus* qui fournit bien vite de beaux et nombreux cocons. Le succès de ces tentatives eût été complet si l'on ne s'était buté à une difficulté qui, aujourd'hui encore, n'est pas vaincue : la chenille de l'*Ailanthus* produit un cocon bien moins régulier que la chenille du mûrier, qu'aucune des anciennes machines n'arrive à dévider convenablement.

Avant d'exposer l'état actuel de cette question, voyons quelles sont les méthodes d'élevage des différents vers à soies sauvages dans leurs pays d'origine.

C'est dans les Indes qu'on trouve le plus grand nombre d'insectes séricifères ; on en a décrit plus de cinquante variétés qui produisent des cocons assez riches en soie pour être, au besoin, utilisés par l'industrie. En réalité, les indigènes ne recueillent qu'un petit nombre de ces cocons, parmi lesquels le plus important est celui de la chenille *Tussur* (d'un mot hindou, « *tusuru* », qui signifie *navette de tisserand*). La chenille, comme le papillon, est de grande taille ; elle est extrêmement rustique et se nourrit indifféremment de plus de trente espèces de plantes ; elle est très répandue par toutes les Indes.

Dans les jungles, on rencontre, attachés aux rameaux des arbres, d'assez gros corps de forme ovoïde; ce sont les cocons du *Tussur* qui apparaissent deux fois dans l'année; en effet, cet insecte passe par deux évolutions complètes dans l'espace d'un an, et ce n'est pas là un petit avantage sur le *Bombyx mori* qui n'évolue qu'une fois par an. La chenille *Tussur* vit pendant 30 à 40 jours, puis elle tisse son cocon. Après 4 à 6 semaines, en sort le papillon dont les œufs fournissent une deuxième génération de chenilles. Celles-ci s'enveloppent à leur tour et leur cocon reste suspendu aux arbres, durant la saison des pluies, c'est-à-dire pendant 7 à 8 mois, avant que le papillon n'en sorte.

Le cocon *Tussur* est extrêmement régulier de forme, environ 3 à 4 fois aussi gros que celui du ver du mûrier. Il se compose d'un fil double, ininterrompu, d'environ 1400 mètres de long, qui se dévide facilement depuis que l'on a appris à le débarrasser du grès dont il est imprégné. Ce grès se compose à peu près uniquement d'urate acide de sodium, et il suffit, pour le dissoudre, de traiter le cocon par une lessive alcaline. Une pareille opération serait impossible avec la soie ordinaire, et ceci nous montre déjà que la soie *Tussur* doit avoir une autre composition.

Depuis des milliers d'années, la chenille *Tussur* est domestiquée dans les Indes. On la rencontre, il est vrai, à l'état sauvage dans les jungles; mais à l'entour des villages elle est élevée et soignée. Son élevage est même réglementé par de nombreux préceptes religieux qui documentent la haute antiquité de cette industrie. Le papillon *Tussur* est un gros insecte de couleur brun-cuir; ses ailes sont historiées de quatre yeux transparents à bordure violette, signes sacrés, marques du dieu Wishnou. Ce papillon est par suite un être vénéré, un *Mahadheva*, protégé par le dieu de la terre, que seuls doivent approcher et servir les individus d'une certaine caste, soumis, durant la période de l'élevage, à une foule de lavages, de fastes et de cérémonies rituelles. Lorsque les cocons sont achevés, on les rassemble, et, après un sacrifice au dieu protecteur, brebis, coq ou cochon, la récolte est rentrée au village.

Il n'en est pas ainsi des autres espèces de séricifères. Leurs cocons sont, en général, récoltés dans les jungles. L'espèce la plus intéressante est l'*Attacus cynthia*, voisine de celle qu'on a essayé de domestiquer en Europe sous le nom de chenille d'*Ailanthus*; cette chenille vit sur le ricin et fournit un cocon généralement blanc. En Assam, on trouve une chenille, le *Muga* (*Antheræa assama*) dont les cocons sont fort beaux. Sur le mangolier, essence très abondante dans toute la presqu'île hindoue, vit une chenille, *Cricula trifenestra*, qui file un cocon très particulier, d'une couleur d'or métallique, de forme irrégulière. Ce cocon est souvent si abondant que l'arbre en paraît entièrement recouvert.

En Chine, il existe des séricifères analogues dont le plus important, l'*Antheræa Pernyi*, est régulièrement élevé dans la province de Se-Tschuan; en le préservant des oiseaux et des souris, cet insecte fournit des récoltes abondantes.

Il est difficile de se procurer des cocons authentiques de ces espèces, parce que les Chinois les désagrègent et les dévident eux-mêmes : ils utilisent aussi le cocon de l'*Attacus atlas*, le plus beau et le plus grand de tous les papillons, nuancé des plus vives couleurs. Ce papillon file un cocon énorme, couvert aux deux bouts, d'une soie très abondante connue sous le nom de *soie Fagara*.

Au Japon, nous avons la chenille de l'*Ailanthus*; puis le merveilleux Yamamaï qui fournit une soie vert-pomme du plus bel éclat, et si estimée que, jusqu'en ces derniers ans, elle était réservée pour l'usage exclusif du Mikado et que la peine de mort menaçait quiconque eût exporté des œufs d'Yamamaï. On commence à cette heure à cultiver cette espèce dans le midi de la France, où l'on fonde sur elle de grandes espérances.

Presque tous les pays ont leurs séricifères spéciaux, moins connus que ceux dont nous venons de parler, parce qu'ils n'ont jusqu'ici aucun intérêt industriel; mais en présence de la demande de jour en jour croissante du marché européen, on peut prévoir que bientôt d'autres pays apporteront leurs soies spéciales pour la couvrir.

Ce n'est pas que l'industrie ait tiré dès le principe un parti bien brillant des soies sauvages qu'on lui offrait en remplacement de la soie vraie, devenue rare et menacée

de disparaître en Europe. Elle s'est butée dès l'abord à la difficulté de dévider les nouveaux cocons qui se comportent tout autrement que le cocon du *Bombyx mori*.

Beaucoup de séricifères ont l'habitude d'insérer entre leurs fils soit de jeunes pousses ou des feuilles ; d'autres agglutinent leur cocon avec un grès extrêmement adhérent, gomme ou mucilage, que l'on n'arrive pas à dissoudre ou ramollir suffisamment ; il en est dont le tissu est irrégulier, brisé ou noué par places, etc.

On pensa surmonter ces difficultés au moyen de dévidoirs perfectionnés, mais là n'était pas la solution. C'est à un industriel anglais, Samuel G. Lister, que revient le mérite d'avoir indiqué le moyen de tirer parti des cocons qui ne se dévident pas régulièrement comme ceux du bombyx du mûrier. Ce fabricant s'était occupé d'abord de tirer parti des résidus de la filature et du dévidage de la soie, fils perdus, débris de toutes grandeurs, dont on ne faisait rien d'utile. Il eut l'idée de filer ces déchets après un moulinage, comme on le fait habituellement pour le coton ou la laine, et obtint ainsi une fibre nouvelle, la bourre de soie, bientôt fort recherchée par l'industrie. Lorsque les résidus des filatures de soie d'Europe ne suffirent plus à la demande, Lister importa et mit en œuvre les déchets des magnaneries asiatiques, puis les soies sauvages. En même temps, le gouvernement des Indes cherchait à développer, par l'institution de prix, la production de ces soies.

Nous citerons un deuxième nom, celui du teinturier Thomas Wardle de Leek, dont le travaux sur le sujet qui nous occupe méritent un juste tribut d'éloges. Wardle s'est adonné avec une ardeur et une persistance peu ordinaires, à l'étude des soies hindoues, des procédés de préparation et de fabrication suivis par les indigènes, de leurs moyens de décreusage, etc. Puis il s'est efforcé d'introduire ces méthodes dans la métropole tout en les perfectionnant, surtout au point de vue mécanique. Les publications de Wardle (1) n'ont pas peu contribué à appeler l'attention des industriels européens sur les soies sauvages.

Grâce à ces efforts réunis, on sait aujourd'hui tirer un fil de tous les cocons sauvages, soit par dévidage, soit par filature, retordage, etc. Aussitôt se sont créées, tant dans la métropole que dans les Indes même, des fabriques munies d'un outillage perfectionné qui produisent, à moins de frais, des fibres plus belles, plus brillantes et plus fines que celles que les Hindous obtenaient avec leurs méthodes traditionnelles rudimentaires. On dévide aujourd'hui, dans les Indes, le coton *Tussur* avec des machines de provenance italienne. Les soies *Eria* et *Nurga* ne peuvent être dévidées à la machine ; celles qui servent à la consommation indigène assez abondante continuent à être traitées suivant les anciennes méthodes ; le reste est exporté à l'état de cocons pressés que l'on désagrège, que l'on carde et que l'on file en Angleterre.

Les soies sauvages de l'Inde sont presque exclusivement consommées dans les îles Britanniques, et c'est par exception que quelques parties, peu importantes, arrivent sur le continent. La demande toujours croissante de l'industrie continentale est couverte par la Chine ; tous les ans Shangaï exporte des quantités importantes de soie de l'*Antheræa Pernyi* (soie du ver du chêne). Cette soie ressemble beaucoup à la soie *Tussur* ; elle a en général un peu plus de couleur et moins de brillant ; on la désigne le plus souvent sous le nom de soie *Tussah*, mot qui est sans doute une corruption chinoise du mot hindou *Tussur*. Le commerce confond le plus souvent les soies *Tussah* et *Tussur*, ce qui n'est pas étonnant en raison des analogies, non seulement de nom, mais aussi de propriétés et d'aspect de ces deux produits. Cependant un examen microscopique permet de distinguer la soie hindoue de la soie chinoise.

On sait que certaines soies vraies sont fortement colorées, soit en jaune d'or, soit en vert. Cette coloration disparaît au décreusage, et la soie apparaît alors parfaitement blanche. Il n'en est pas ainsi avec les soies sauvages ; celles-ci sont presque toutes

(1) Thomas Wardle, *Handbook of the Collektion of the wild silks of India*, London, 1881, et Thomas Wardle, *Descriptive Catalogue of the silk Culture court of the Colonial and Indian Exhibition*, London, 1886.

colorées en brun foncé et cette coloration pâlit à peine au bain de savon. Le microscope nous donne l'explication de cette différence. Le brin de soie vraie est formé de deux fils cylindriques blancs, enduits et agglutinés par un grès plus ou moins coloré; au décreusage ce grès disparaît. La soie sauvage n'a pas de grès; elle est formée de deux rubans aplatis, composés eux-mêmes d'un grand nombre de fibrilles colorées en brun de place en place. Cette coloration n'existe pas au moment où l'insecte fait son cocon. Elle apparaît ensuite d'abord faible, puis de plus en plus foncée. Il est remarquable que la couleur est d'autant plus prononcée que la nourriture de l'insecte séricifère est plus riche en tannin. L'auteur de cette étude a élevé en Europe des chenilles *Tussur* indiennes. Les unes, nourries avec des feuilles de pommier riches en tannin, ont fourni une soie bien plus colorée que celles nourries avec les feuilles de poirier ou de prunier moins chargées de substance tannique. Un autre observateur, le major Coussmaker, dans les Indes, a remarqué que les insectes nourris de certaines plantes pendant les quelques jours qui précèdent leur travail, font des cocons qui restent blancs. Il est donc bien démontré que la coloration des soies sauvages n'est pas inhérente à leur composition même, mais qu'elle provient uniquement de la décomposition de certains principes de la nourriture des chenilles.

Il s'agissait maintenant de blanchir ces soies sans compromettre la résistance ou le brillant de la fibre. Longtemps les essais furent vains; enfin le but fut atteint à l'aide d'un procédé proposé par l'inventeur français bien connu, Tessié du Mothay. On blanchit les soies sauvages au moyen de l'eau oxygénée. Au début on plongeait les soies brunes dans un lait de bioxyde de baryum finement divisé et suspendu dans l'eau que l'on acidulait ensuite au moyen d'acide sulfurique étendu. Aujourd'hui, l'on préfère se servir de l'eau oxygénée qui est, comme l'on sait, devenue un article de commerce; on immerge les soies dans un bain d'eau oxygénée à laquelle on ajoute une trace d'ammoniaque ou de carbonate de sodium. On réussit encore mieux en imprégnant les fibres avec une solution forte d'eau oxygénée, les suspendant dans des caisses en bois et vaporisant.

On obtient de la sorte des soies parfaitement blanches qui peuvent être teintes dans les nuances les plus tendres.

Le problème de l'utilisation des soies sauvages se trouve donc résolu d'une façon pleinement satisfaisante dans toutes ses parties.

Voyons maintenant quel peut être l'avenir économique de cette nouvelle industrie. Car une question se pose :

Nous avons cherché à utiliser les soies sauvages comme substituts à la soie vraie dont la production semblait devoir disparaître en Europe. Or d'une part la maladie des vers à soie a été combattue avec succès, et d'autre part les producteurs de l'Extrême-Orient qui étaient restés indemnes ont augmenté leurs élevages. Quel intérêt peut offrir la soie sauvage, alors que les besoins du marché peuvent être couverts par la soie vraie qui est toujours préférée? Or il est advenu ce qui se produit souvent avec les succédanés : on les propose pour remplacer un produit similaire qui, momentanément, fait défaut sur un marché, puis bientôt ils se créent une place propre; il se trouve qu'ils répondent à un besoin particulier. Aujourd'hui la soie sauvage n'est plus demandée comme substitut de la soie type; elle sert à faire certains articles spéciaux, qui ne peuvent être confectionnés qu'avec elle et non avec la soie classique.

Les soies sauvages se distinguent par leur grande élasticité; leur brin est plus grossier, moins souple et offre une analogie marquée avec le poil. Ces propriétés le rendent propre à nombre d'applications fort curieuses. La soie sauvage tient rang, comme fibre spéciale, entre la soie vraie et le mohair (poil de chèvre) qui, lui aussi, avait pris pied dans l'industrie textile en qualité de substitut. Tout le monde connaît les imitations de fourrures en mohair; aujourd'hui cette matière première est remplacée par la soie sauvage qui permet de pousser l'imitation à un degré de perfection à peine croyable. Ces peluches imitant la fourrure ne peuvent s'obtenir avec la soie véritable.

Une autre application de la soie sauvage consiste dans la fabrication de tissus tri-

cotés qui exigent un fil souple et élastique. Au moyen de certaines torsions et croisements de la fibre, on obtient des effets de relief très particuliers, dont on n'avait point d'idée jusqu'en ces dernières années, aucune autre fibre connue ne se prêtant à des tensions aussi énergiques. Cette nouvelle industrie a été créée par un Zurichois ; mais elle est aussi très florissante en Saxe où elle compte actuellement des milliers de métiers.

Enfin la soie sauvage est très employée à des filés mélangés, coton ou laine, qui se prêtent à de fort jolies applications, soit en tissus, soit en tricots.

En résumé, l'auteur conclut que la soie sauvage est appelée à un rôle important dans l'industrie des tissus européens, non comme succédané et remplaçant de la soie vraie, mais comme fibre spéciale. Il estime que l'acclimatation des insectes à soie exotiques, sur laquelle ont fondait tout récemment encore beaucoup d'espérances, n'a pas grand avenir, surtout dans l'Europe centrale. L'opération intelligente et lucrative consiste à acheter, dans leurs pays originaires, les cocons des séricifères sauvages pour les importer sur les marchés européens ; et à ce point de vue, l'auteur fait observer que si les Indes et la Chine ont seules jusqu'ici le monopole de la production des cocons sauvages, c'est uniquement en raison de l'initiative commerciale des négociants anglais ; que tous les autres pays chauds, l'Amérique du Sud, l'archipel australien, l'Afrique centrale, ont des soies indigènes et qu'aujourd'hui que l'Allemagne a ses colonies propres, qu'elle détient le monopole de fait des transactions de régions importantes ; par exemple, dans l'Amérique du Sud, elle devrait attacher plus d'intérêt qu'elle n'a fait jusqu'ici à cette question des soies sauvages et ne pas se laisser dépasser, sur ce terrain, par l'Angleterre (1).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 19 septembre. — M. J. Bertrand, en offrant à l'Académie le livre dans lequel il a résumé ses leçons sur la thermodynamique, présente quelques remarques relatives à la fonction désignée longtemps par les physiciens sous le nom de *fonction de Carnot* :

« Sadi Carnot a affirmé, c'est là sa grande découverte, que le rendement d'une machine thermique parfaite est indépendant de la nature du corps dont les dilatations produisent le travail; il dépend seulement des températures extrêmes T^1 et T^2. Il n'a pas cherché à trouver la fonction.

« Clapeyron, l'habile et savant commentateur de Carnot, a accepté tous les principes du maître; mais, en considérant des cycles infiniment petits, il réduisait la fonction inconnue à ne contenir qu'une variable.

« On peut se demander comment la découverte de cette fonction a été si tardive.

« Elle est la même pour tous les corps. Comment Carnot et Clapeyron n'ont-ils pas eu l'idée de la chercher pour les gaz parfaits dont les propriétés rendent le calcul facile?

« Le calcul, pour eux, était moins facile que pour nous. Le gaz parfait, qui satisfait aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et dont les caloriques spécifiques sont constants, ne pouvait exister d'après leurs principes.

« Le calorique spécifique, Carnot l'avait démontré, doit croître proportionnellement au logarithme du volume.

« Les principes admis par Carnot et par Clapeyron, et ceux que tous les physiciens acceptent aujourd'hui, sont contradictoires.

« Quand un corps parcourt un cycle, suivant Carnot, il a reçu, en revenant à son état primitif, autant de chaleur qu'il en a cédé.

---

(1) Mêmes conclusions quant à nous (*Note de la rédaction*).

« La différence, suivant la théorie incontestée de Mayer, n'est pas égale à zéro, mais proportionnelle au travail accompli, c'est-à-dire à la surface du quadrilatère qui, suivant l'ingénieuse convention de Clapeyron, représente le cycle.

« Comment se fait-il que les résultats obtenus comme conséquence d'un principe ne soient pas démentis par le principe contraire?

« La raison, quoique fort simple, n'a jamais, je crois, été signalée.

« Clapeyron ne considère que des cycles infiniment petits. Or, dans ce cas, leur surface est infiniment petite du second ordre; elle est négligeable, et, comme c'est elle qui fait toute la différence, les deux théories coïncident.

« J'ai cherché, dans le cas général, la forme que Carnot et Clapeyron auraient dû donner, d'après leurs principes, à cette fonction inconnue, que, fort heureusement, ils n'ont pas cherchée. »

— Observations sur les assolements. Note de M. P.-P. Dehérain.

« J'ai déjà eu l'honneur d'entretenir l'Académie des avantages que procurent, dans la culture du blé et des betteraves, le choix judicieux des variétés et l'emploi des engrais; ils ne déterminent pas seuls cependant l'abondance des récoltes; elle est liée encore, et très étroitement, à la bonne préparation du sol, que l'assolement adopté rend aisée ou difficile.

« La rotation généralement adoptée dans le nord de la France dure cinq ans; elle s'ouvre par une plante sarclée, betteraves ou pommes de terre, auxquelles succède un premier blé, qui occupe le sol la deuxième année; au printemps, on y sème du trèfle, on en tire deux coupes la troisième année; rompu à l'automne, il fait place au second blé, après lequel arrive une avoine pendant la cinquième et dernière année.

« Dans cette rotation, deux récoltes sont mal placées; le premier blé succède mal aux betteraves; l'avoine, au second blé. C'est ce qui résulte des nombreuses observations qui ont été recueillies à Grignon depuis de longues années.

« Voici, en effet, les résultats obtenus dans la culture de diverses variétés de blé, suivant qu'elles succèdent à des betteraves, ou bien, au contraire, à des trèfles ou des maïs :

Quintaux métriques de grains recueillis à l'hectare.

Blé de Bordeaux	après betteraves	26
	après trèfle	35
Blé de Browick	après betteraves	28
	après maïs	37
Blé rouge d'Écosse	après betteraves	30
	après maïs	40
Blé à épi carré Scholey	après betteraves	29,5
	après maïs	40,5

« Enfin, cette année 1887, nous avons obtenu à Wardrecques, M. Porion et moi :

Blé à épi carré Porion	après betteraves	46,0
	après trèfle	53,7

« Cette récolte, obtenue sur 70 ares, est la plus forte que nous ayons encore constatée.

« Les différences précédentes sont considérables; il est facile de concevoir à quelles causes elles sont dues; depuis que Boussingault a montré l'efficacité des nitrates dans l'alimentation végétale, depuis que MM. Schlœsing et Müntz nous ont enseigné que ces nitrates sont produits par l'activité d'un ferment aérobie, qui ne fonctionne que dans un sol aéré et humide, nous comprenons quelle importance présente une pulvérisation, un émiettement du sol, qui assure partout la pénétration de l'air, la conservation de l'humidité. Cet émiettement, qu'on peut comparer à la préparation d'un milieu de culture pour le ferment nitrique, ne peut être obtenu que par un travail soigné, souvent impossible à exécuter quand le blé succède à la betterave.

« Si l'automne est humide, l'arrachage des racines est pénible; il laisse le sol retourné

par les fourches, piétiné par les chevaux, écrasé par les chariots, dans un état déplorable; il faut cependant labourer hâtivement et procéder aux semailles du blé d'automne; elles se font dans de mauvaises conditions et la récolte s'en ressent. La désastreuse récolte de blé de 1879, qui n'a donné que 79 millions d'hectolitres de blé, a suivi l'automne pluvieux de 1878.

« Dans l'assolement quinquennal, l'avoine arrive après le second blé, la cinquième année, sur une terre déjà fatiguée par les récoltes précédentes; à ce point de vue, sa place est bien choisie, car l'avoine est peu exigeante. De 1875 à 1879, on a récolté, en moyenne, au champ d'expériences de Grignon, 21 quintaux de grains à l'hectare sur les parcelles qui ont reçu du fumier, 22 quintaux sur celles qui ont reçu du nitrate de soude et des superphosphates, et 19 quand l'avoine a été cultivée sans engrais. Les différences sont minimes; mais si l'avoine ne demande que peu d'engrais, elle ne donne de bonnes récoltes que dans un sol bien dépouillé de plantes adventices, contre lesquelles elle se défend mal.

« J'ai pratiqué, au champ d'expériences de Grignon, la culture continue de l'avoine, de 1875 à 1882; en 1876, année favorable, le sol étant encore propre, l'avoine de Brie a donné 29 quint. mét. 54 de grains à l'hectare; en 1881, sur un sol envahi par les mauvaises herbes, 14 quint. mét. 17; et en 1882, 11 quint. mét. 59. Il a suffi de changer l'avoine de place pour qu'en 1883 elle remontât à 29 quintaux métriques.

« La condition de réussite de l'avoine est donc de trouver un sol bien dépouillé de plantes adventices; or, cette condition est mal remplie quand elle succède au blé, qui est lui-même facilement envahi et qui, par suite, laisse le sol dans un état fâcheux.

« Quand on pratique l'assolement de quatre ans en usage en Angleterre et désigné sous le nom de *rotation du Norfolk*, tous ces inconvénients disparaissent; je l'ai mis en pratique à Grignon avec avantage.

« Aux betteraves arrachées tardivement succède l'avoine semée seulement au printemps, sur une terre bien préparée et dépouillée l'année précédente des plantes adventices, par les sarclages qu'exige la betterave.

« Le blé succède au trèfle, qui occupe le sol la troisième année, mais le laisse libre dès le commencement de l'automne; le travail du sol peut donc être assez soigné pour assurer la récolte.

« Après les betteraves, l'avoine donne de bonnes récoltes, sans qu'il soit nécessaire de lui distribuer aucune fumure; en 1886, on a obtenu les rendements suivants :

	qx
Avoine jaune de Flandre	37,0
— de Pologne	29,5
— de Californie	31,0
— de Coulommiers	32,5
— géante à grappes	40,0

« Cette dernière variété, qui est due à M. H. de Vilmorin, est très prolifique; mais, pendant les années humides, elle acquiert de telles dimensions qu'elle est exposée à la verse.

« En 1887, on a recueilli, en moyenne, à l'hectare :

	qx
Avoine géante	39,3
— des salines	36,5

« Très répandue dans la région septentrionale, l'avoine des salines me paraît devoir se répandre avantageusement dans les parties de la France où elle est encore peu cultivée.

« En résumé, l'assolement de quatre ans, usité en Angleterre et parfois en France, me paraît devoir être étendu :

« 1° Parce qu'en plaçant l'avoine, culture du printemps, en seconde année après les betteraves, on est certain, quelque tardif que soit l'arrachage, de pouvoir préparer, avec

tous les soins nécessaires, le sol déjà débarrassé des mauvaises herbes par les sarclages pratiqués sur la betterave; ces conditions sont suffisantes pour assurer la réussite de l'avoine, peu avide d'engrais.

« 2° Parce qu'en semant le blé après le trèfle, qui laisse le sol libre dès le commencement de l'automne, tous les travaux qui précèdent les semailles du blé sont exécutés aisément. »

— Éléments provisoires de la nouvelle comète Brooks (24 août). Note de MM. Rambaud et Sy, présentée par M. Mouchez.

— Observations de la comète Brooks (1887, août 24) faites à l'équatorial de 6 pouces (Brunner) de l'observatoire de Lyon, par M. Le Cadet, présentée par M. Mouchez.

— Sur l'organisation des services astronomiques aux États-Unis. Note de M. A. Laussedat.

« On sait que l'astronomie physique est particulièrement cultivée en Amérique et qu'on y voit les instruments les plus puissants et les plus perfectionnés construits par des artistes d'un grand mérite, en tête desquels il faut citer MM. Alvan Clark père et fils pour l'optique et la mécanique, et M. Negus pour la chronométrie. Il me serait impossible de rappeler, même succinctement, les remarquables découvertes accomplies, depuis moins d'un demi-siècle, par les astronomes américains, les admirables résultats qu'ils ont obtenus à l'aide de la photographie, et d'indiquer les recherches délicates qu'ils poursuivent dans le domaine de la spectroscopie et dans celui de la photométrie.

« Ce n'est pas sans une émotion dont je ne crois pas avoir à me défendre que, grâce à la délicate attention de M. Simon Newcomb et des officiers attachés à l'observatoire naval de Washington, je me suis trouvé inopinément en présence du *photohéliographe horizontal* qui a servi à ces observations en 1874 et en 1882 pour la détermination de la parallaxe solaire par les observations des passages de Vénus. « Voilà votre enfant », me dit M. Newcomb en arrivant auprès de cet instrument qui est en effet la reproduction exacte, seulement à une plus grande échelle, de celui que j'ai imaginé en 1860 et que nous avons employé, M. A. Girard et moi, à l'observation de l'éclipse totale du 18 juillet, à Batna, et, une seconde fois, à Salerne (Italie), en 1867. Ce n'est pas d'ailleurs la seule méthode française qui ait servi, en Amérique, à la détermination de la parallaxe solaire. Cet élément a été déduit, d'un autre côté, par MM. Simon Newcomb et Albert-A. Michelson, de la vitesse de la lumière mesurée à l'aide d'un appareil à miroir tournant très savamment construit et en se servant d'une base de $3721^{m},21$, distance du fort Myer au pied du monument de Washington.

« Les applications utiles ne sont pas perdues de vue, et l'étude de la marche des chronomètres aux diverses températures et la transmission de l'heure dans les ports constituent, à l'observatoire de Washington surtout, le service qui est considéré comme le plus important.

« *Transmission de l'heure.* — L'heure de Washington est transmise, tous les jours, aux principaux ports de l'Atlantique. Depuis trois minutes avant midi jusqu'au coup de midi, l'heure est transmise, seconde par seconde à l'exception de celle qui marque chaque demi-minute et des cinq secondes qui précèdent la minute entière.

« L'importance de ce service est si bien appréciée que les deux compagnies télégraphiques de *Werstern Union* et de *Baltimore and Ohio* suspendent le leur et prêtent, sans indemnité, leurs fils pendant les trois minutes nécessaires, bien que ce soit le moment du jour où le public en a le plus grand besoin. L'observatoire naval devient, pendant ce temps, une station des deux compagnies.

« Partout où le service est installé, un électro-aimant repète le son déterminé par le passage du courant, à chaque battement produit dans la salle de distribution de Washington.

« A midi précis, le courant fait tomber des balles dans les stations suivantes : Nouvelle-Orléans, Savannah, Washington (deux balles), Philadelphie, New-York, Newport, Wood's Holl (Mass.); Boston est desservi directement par l'observatoire de Cambridge,

les ports du Pacifique le sont par une succursale de l'observatoire naval, située à Mare Island (Calif.), à 28 milles (45 kilomètres) de San Francisco.

« Tous les ans, on installe des balles dans de nouvelles stations, partout d'ailleurs où les marins les réclament.

« Le même courant corrige, à midi, les trois cents à quatre cents horloges répandues dans les écoles, les ministères, les établissements publics de Washington. Son effet est de ramener les trois aiguilles de chacune de ces horloges au zéro ($0^h0^m0^s$).

« Certains services importants, celui des pompiers, le *Signal Service* et le *Coast Survey* ont des lignes télégraphiques directes qui les unissent à l'observatoire naval et peuvent réclamer l'heure toutes les fois qu'ils en ont besoin. Enfin, les particuliers obtiennent également l'heure en s'abonnant avec la Compagnie des Télégraphes. Nombre de manufacturiers, et en particulier tous les horlogers sont abonnés.

« Les grands observatoires dont j'ai parlé en commençant ne sont pas les seuls que l'on rencontre en Amérique : il y en a dans toutes les universités, dans les collèges, dans les écoles d'ingénieurs. Chez ce peuple qui voyage tant et qui a tant à explorer dans son propre pays, les notions et jusqu'aux méthodes astronomiques élémentaires sont devenues en quelque sorte familières. Un fait très caractéristique suffira pour justifier ce que j'avance. Ne sait-on pas que les méridiens et les parallèles ou les perpendiculaires servent à délimiter non seulement certains États, mais même les parcelles de terres, les propriétés acquises par les colons dans les territoires nouvellement mis en exploitation ? »

— Sur la résolution, dans un cas particulier, des équations normales auxquelles conduit la méthode des moindres carrés. Note de M. A. Port.

— Sur la réduction de l'alumine. Note de M. G.-A. Faurie.

« On prend deux parties d'alumine bien pure et finement pulvérisée, on en fait une pâte avec une partie de pétrole ou autre hydrocarbure ; cette pâte, bien battue, est additionnée d'une partie d'acide sulfurique. Lorsque la teinte jaune est bien uniforme, la masse bien homogène, et qu'il commence à se dégager de l'acide sulfureux, on verse la pâte dans un cornet de papier et l'on projette le tout dans un creuset chauffé au bon rouge, au-dessus de 800°, de manière à décomposer le pétrole. On laisse éteindre la flamme et refroidir le creuset. On retire le produit compact obtenu, on le pulvérise avec soin et on le mélange avec son poids d'un métal en poudre. Ce mélange est placé dans un creuset en plombagine, bien fermé, et le creuset est porté au blanc, dans un four à vent forcé. De nouveau, alors, on laisse refroidir le creuset et on l'ouvre. Au milieu d'une poudre métallique noire, on trouve des grains d'alliages d'aluminium, plus ou moins riches.

« Ce procédé de réduction de l'alumine s'applique à la silice, à la chaux, à la magnésie, etc. »

Séance du 26 septembre. — Sur la trombe récente du lac de Genève. Note de M. H. Faye.

— De la mesure des forces qui agissent dans le vol de l'oiseau. Note de M. Marey.

— M. Résal expose à l'Académie les résultats de ses recherches sur la cause de la catastrophe de Zug.

— M. le général Perrier offre à l'Académie, au nom du Ministre de la guerre, le tome 13 du *Mémorial du Dépôt de la Guerre*, exclusivement consacré aux opérations relatives à la jonction géodésique et astronomique de l'Algérie avec l'Espagne, etc.

— M. J. Lotineaux adresse, par l'entremise de M. Chevreul, une nouvelle lampe, destinée à prévenir les explosions du grisou dans les mines.

— M. A. Grieumard adresse un projet de ventilation et d'aération des mines, pour prévenir les explosions du grisou.

— Observations de la comète Brooks (24 août), faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de $0^m,50$, par MM. Trépied, Rambaud et Sy.

— Mêmes observations à l'observatoire de Lyon, par M. Le Cadet.

— Positions de la comète Barnard (12 mai 1887) et de la nouvelle petite planète Palisa (21 septembre 1887), mesurées à l'observatoire de Besançon. Note de M. Gruey, présentée par M. Faye.

— Sur les distances des planètes au soleil, et sur les distances des comètes périodiques. Note de M. Delaunay.

— Sur une généralisation de l'indicatrice de Ch. Dupin. Note de M. Em. Barbier.

— Recherches sur l'état sphéroïdal. Note de M. E. Gossart :

« Les nouveaux résultats sur la caléfaction que je présente à l'Académie sont relatifs à la forme et aux dimensions de larges gouttes sphéroïdales. Je me suis proposé de déterminer par le calcul et par l'expérience la demi-section méridienne d'une goutte liquide quelconque en état de caléfaction sur une plaque horizontale. »

Suit le développement du problème.

— Sur la distillation de l'acide citrique avec la glycérine. Note de MM. Paul de Clermont et P. Chautard, présentée par M. Berthelot.

« La formation de la pyruvine comme produit unique de la distillation d'un mélange d'acide citrique et de glycérine est un fait curieux, tout à fait inattendu, et nous avons cru intéressant de le signaler à l'Académie.

« On sait que la pyruvine est le résultat de la distillation d'un mélange d'acide tartrique et de glycérine, dans des conditions analogues à celles où nous nous sommes placés, et il paraît assez difficile d'expliquer comment ce même corps prend naissance dans la distillation, en présence de la glycérine, d'un acide aussi différent de l'acide tartrique que l'acide citrique.

« M. Erhart a réussi à préparer la pyruvine, en distillant non plus l'acide tartrique, mais l'acide glycérique, avec la glycérine. Il nous paraît très vraisemblable que, dans notre opération, la pyruvine a cette origine et provient de la réaction de l'acide glycérique sur la glycérine. L'acide glycérique proviendrait, soit de l'acroléine, soit de la glycérine et se formerait, au cours de la réaction, aux dépens de l'une ou l'autre de ces substances.

« Il ne nous a pas été possible d'isoler aucun autre produit dans notre réaction ; nous avons recherché avec un soin particulier les acides pyrocitriques : nous n'avons pu en déceler la plus petite quantité ; nous devons admettre que l'acide citrique a été entièrement détruit.

« La formation de la pyruvine comme produit unique de la distillation d'un mélange d'acide citrique et de glycérine est un fait curieux, tout à fait inattendu, et nous avons cru intéressant de le signaler à l'Académie. »

— De la vitesse d'oxydation des solutions de substances organiques, par le permanganate de potasse. Note de M. Dreyfus (1).

« L'action désoxydante des substances organiques sur le permanganate de potasse est générale. Lorsqu'on pousse cette action à l'extrême, les quantités d'oxygène fixées par des poids égaux de matières organiques diverses sont, non pas égales, mais de même ordre de grandeur.

« Il n'en est plus de même lorsque, d'une part, on modère cette action par un choix convenable des conditions, et que, de l'autre, au lieu d'observer l'action totale, on mesure les quantités d'oxygène fixées pendant un temps court et constant, ou, en d'autres termes, les *vitesses d'oxydation* : les nombres obtenus sont extrêmement variables et leur comparaison n'est pas sans intérêt.

(1) Lire les Mémoires que nous avons publiés dans nos deux précédents numéros de septembre et octobre 1887, « sur la Méthode pour doser les corps organiques à l'aide de leur oxydation par le permanganate de potasse », par John-Henry Smith. D^r Q.

« Pour éviter les perturbations que peuvent produire des variations de circonstances en apparence insignifiantes et mesurer la quantité d'oxygène fixé, à un instant précis, alors que le virage du permanganate manque en général de netteté, j'ai opéré comme il suit :

« On s'est servi d'une solution de permanganate de potasse, telle que 10 centimètres cubes correspondent à 10 centimètres cubes d'une liqueur d'acide oxalique cristallisé à 0 gr. 1 d'acide par litre, et d'une solution de carmin d'indigo dont 10 centimètres cubes correspondent à 5 centimètres cubes de liqueur permanganique. Dans un verre à pied, on met 50 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'alcool éthylique pur à 1 gramme d'alcool par 100 centimètres cubes; dans un second verre identique, placé à côté du premier, on met 50 centimètres cubes d'une solution de richesse suffisante et connue de la substance à étudier. On ajoute 25 gouttes d'acide sulfurique dans chaque verre et, à deux minutes d'intervalle, 10 centimètres cubes de permanganate de potasse dans chacun d'eux. On abandonne les deux mélanges, vers 15°, à une lumière modérée, et, après dix minutes exactement, à partir de l'instant où l'on a versé le permanganate dans le premier verre à alcool, on verse le mélange alcoolique, avec une burette graduée en demi-centimètres cubes, dans 10 centimètres cubes de la liqueur indigotique, jusqu'à ce que le mélange, d'abord bleu, puis vert, *vire exactement et nettement au jaune*; deux minutes après, on répète la même opération sur la substance à étudier et on lit sur la burette les volumes de permanganate détruit et, par suite, les volumes d'oxygène absorbé par les deux substances organiques, pendant le même temps, dans des conditions identiques, sauf les poids des deux substances. En général, les volumes trouvés ne sont pas égaux, et celui qui correspond à la substance à étudier est le plus grand, si la solution de celle-ci est assez riche. On l'étend d'eau, en proportion connue et convenable, et l'on recommence les deux essais comparatifs. Après deux ou trois opérations de ce genre, on arrive à deux nombres assez voisins pour que, par une simple proportion, on puisse calculer la proportion d'eau à ajouter à la dernière liqueur essayée pour ramener à l'identité les deux quantités de permanganate. On peut calculer ainsi le poids de substance active contenue dans 100 centimètres cubes de cette liqueur corrigée. Soit p ce poids. *Dans les conditions de l'expérience*, 1 gramme d'alcool et p gramme de la substance à étudier absorbent donc les mêmes quantités d'oxygène dans le même temps; et, si les inverses de ces nombres 1 et $\frac{1}{p}$ ne sont pas proportionnels aux vitesses d'oxydation des deux substances sous le même poids, ils sont au moins dans le même sens, et rien ne nous empêche de définir par ces coefficients *les vitesses relatives d'oxydation des deux substances*. Voici les principaux résultats :

Substances.	Vitesse d'oxydation $\frac{1}{p}$
Alcool ordinaire	1,00
Éthylène	1,09
Térébenthène	1,28
Benzine	1,97
Toluène	5,50
Naphtaline	5,88
Anthracène	2,85
Alcool méthylique	1,00
— amylique	3,57
— allylique	2,70
Glucose	1,75
Lévulose	3,85
Saccharose	0,20
Dextrine	4,70
Amidon	2,00
Phénol	786,00
Résorcine	2000,00
Hydroquinone	3333,00
Pyrocatéchine	5000,00
Pyrogallol	10000,00
Naphtol α	769,00
— β	666,00
Aldéhyde ordinaire	38,40
Acétone	1,75
Anthraquinone	1,75
Acide acétique	1,25
— oxalique	1,75
— tartrique	5,00
— benzoïque	0,85
— phtalique	5,00
Éther ordinaire	1,00
Aniline	9,09
Métatoluidine	9,09
Paratoluidine	12,50
Orthotoluidine	17,80

« Il résulte de ce tableau que la vitesse d'oxydation est un caractère numérique, facilement déterminable, constant pour chaque corps, dans les conditions précitées, variables d'un corps à l'autre, entre des limites extrêmes qui sont de 10,000 et 0,2 (rapport $\frac{50000}{1}$), c'est-à-dire beaucoup plus éloignées que celles des caractères habituels qui servent de guides dans la recherche des substances chimiques.

« Elle pourra donc être appliquée à l'étude des corps organiques, alors peut-être que les caractères habituels seront insuffisants. On pourra s'en servir utilement pour déceler, dans une substance, des impuretés minimes ou des modifications légères; il suffira de comparer sa vitesse d'oxydation à celle de la même substance pure : c'est ainsi qu'entre des acétones de diverses origines, de point d'ébullition et de densité identiques, on a constaté des différences de composition appréciables et qu'on a reconnu que la dissolution de l'acétone dans l'eau se modifie avec le temps.

« La constitution de la substance influe plus sur la vitesse d'oxydation que sa composition élémentaire: toutes choses égales d'ailleurs, un corps saturé d'hydrogène est moins actif qu'un corps non saturé; les substances de même fonction chimique ont des vitesses d'oxydation comparables; la fonction aldéhydique est plus active que la fonction alcoolique; la fonction phénolique est accompagnée d'une activité considérable; des corps isomères n'ont pas la même activité. Exemple:

« Trois phénols appartenant aux méta, para et ortho-séries ont donné les nombres 2,000, 3,333, 5,000 et trois amines des mêmes séries ont donné respectivement 9,09, 12,5, 17,8. Ces nombres sont à peu près proportionnels de part et d'autre, ou du moins dans le même sens.

« J'ai fait varier ensuite les conditions de l'expérience: à mesure que la durée du contact avec le permanganate, la concentration des liqueurs, l'acidité et la température diminuent, le nombre qui représente la vitesse varie dans le même sens et tend vers une limite fixe, pour une substance déterminée. D'une substance à une autre, cette vitesse-limite diffère, en général, beaucoup plus encore que les nombres du tableau précédent. »

— Recherches sur les effets biologiques de l'essence de Tanaisie. De la rage tanacétique, ou simili-rage. Note de M. H. Peyraud, présentée par M. Brown-Séquard.

— Sur la pathogénie de la myélite cavitaire. Note de MM. A. Joffroy et Achard, présentée par M. Bouchard.

— Sur le développement et la structure des jeunes orobranches. — Note de M. Maurice Hovelacque, présentée par M. Duchartre.

— M. F. Laure annonce que la longue période de calme atmosphérique, qui vient de se produire pendant plusieurs mois, sera la cause de perturbations séismiques et de phénomènes éruptifs intenses, à l'entrée de l'hiver.

Séance du 3 octobre. — Un théorème sur les lignes géodésiques de l'ellipsoïde de révolution allongé, par M. Halphen.

— Sur une expérience de M. D. Colladon, par M. Mascart.

— Remarque sur la récente expérience de M. Colladon, par M. H. Faye.

— Quelques propriétés relatives à l'action des lames cristallines sur la lumière, par M. Mascart.

— Étude expérimentale de la locomotion humaine. Note de MM. Marey et Demeny.

— Sur la non-existence du tétanos spontané. Note de M. Verneuil.

« L'étiologie du tétanos divise les pathologistes.

« Les uns, qu'on pourrait appeler *dualistes*, admettent que, si cette maladie succède fréquemment à une blessure, elle peut naître aussi sans solution de continuité préalable et sous l'influence de diverses causes, au premier rang desquelles se place le froid ou le

refroidissement, d'où deux formes : tétanos traumatique ou chirurgical et tétanos spontané ou médical.

« Les autres, les *unicistes*, ne reconnaissent point cette double origine. Pour eux, la maladie est une et part toujours d'une solution de continuité traumatique ou pathologique, extérieure ou intérieure, encore ouverte ou déjà cicatrisée; ils rejettent donc les formes précédentes et ne décrivent qu'un tétanos auquel ils reconnaissent à la vérité des causes déterminantes multiples.

« Une opinion, formulée timidement depuis quelques années par des chirurgiens éminents qui, par malheur, ne se sont pas donné la peine d'en poursuivre la démonstration, une opinion, dis-je, assimile le tétanos aux maladies microbiennes, virulentes ou infectieuses.

« J'avoue que la théorie, de date récente, est encore imparfaitement établie, mais je sais aussi qu'elle a fait de tels progrès en ces derniers temps que plusieurs chirurgiens, médecins et vétérinaires, praticiens et expérimentateurs, français ou étrangers, l'ont résolument adoptée (1). Étant de ce nombre, je me suis demandé de quel poids elle pourrait peser dans le débat ouvert entre les dualistes et les unicistes et me suis vite aperçu qu'elle fournirait à ces derniers un argument favorable tout à fait péremptoire.

« La question se pose, du reste, avec une extrême simplicité et sans la moindre ambiguïté.

« Si le tétanos est virulent, il n'y a pas de tétanos spontané, pas plus qu'il n'existe de variole, de syphilis, de morve, de rage, de tuberculose, de pustule maligne spontanées.

« Si le tétanos est virulent, il n'a qu'une cause *réelle* : un virus venu du dehors et pénétrant dans l'organisme à un moment donné, mais ne s'y formant jamais de toutes pièces ni spontanément.

« Ces deux propositions, véritables théorèmes, ont des corollaires importants.

« Le problème pathogénique se réduit alors à découvrir comment et quand s'effectue la pénétration et quelles circonstances la favorisent ou l'entravent.

« Si, comme les anciens unicistes le pensaient, à tort, suivant moi, elle se faisait toujours par voie traumatique, la pathogénie, aussi simple que l'étiologie, ne comporterait qu'un procédé, l'*effraction* ; mais l'infection pouvant avoir lieu alors que la solution de continuité d'origine pathologique, inflammatoire ou même traumatique, est recouverte d'une membrane granuleuse continue et protectrice, on peut croire que le virus a pénétré sans violence par un second mécanisme, ce qui permettrait d'admettre une seconde forme, le *tétanos par absorption*.

« Comme, enfin, certains sujets ne paraissant porter aucune solution de continuité récente ou ancienne, interne ou externe, ont pris le tétanos pour avoir couché à la belle étoile dans un pré, dans un champ, sur une route ou pour s'être refroidi dans l'eau, rien n'empêche de croire qu'ils ont absorbé par la muqueuse respiratoire ou par la peau supposées intactes le virus tétanique dont parfois le sol est certainement imprégné; d'où une seconde variété de pénétration par absorption sans préparation traumatique ni pathologique, comme cela a lieu pour la malaria et, sans doute, pour la scarlatine, la coqueluche, etc.

« Alors le dualisme dont je combats l'ancienne conception pourrait être ressuscité, mais sous une autre forme et en changeant les termes du problème.

« C'est-à-dire qu'on ne s'attarderait plus à savoir si le tétanos est médical, chirurgical, idiopathique, essentiel, traumatique, spontané, rhumatismal, *à frigore*, etc., ce qui n'a aucune importance pratique; mais on rechercherait avec soin par où et par quel procédé le virus a pénétré, et, si l'on voulait absolument conserver une division dichotomique, on pourrait admettre un *tétanos par effraction* et un *tétanos par absorption*.

---

(1) M. le professeur Nocard, d'Alfort, vient de fournir une preuve décisive en donnant le tétanos à des animaux divers, et à une ânesse en particulier, par l'inoculation de matières provenant du râclage de casseaux ayant servi à châtrer des chevaux qui étaient morts du tétanos à la suite de cette opération.

« En tous cas, il n'y aurait pas de *tétanos spontané*, puisqu'on retrouverait toujours un poison identique jouant le rôle de cause constante et nécessaire. »

— M. Chevreul, lisons-nous dans la *Nature*, car le *Compte rendu* ne reproduit pas cette observation, qui a écouté son collègue avec la plus grande attention, en saisit occasion pour accuser la médecine d'un très grand vague : au lieu de parler de muscles, de nerfs, de virus, il voudrait qu'on pût tout ramener aux *principes immédiats* entrant dans la constitution de ces objets. « Tant que vous n'y serez pas parvenus, dit-il en terminant, la médecine ne sera pas une science, mais un art », à quoi M. Verneuil répond : « Nous ferons tout ce que nous pourrons pour obtenir la métamorphose ! »

— Recherches sur des mouvements de contraction et de relâchement, en apparence spontanés, qui se produisent dans les muscles après la mort, tant que dure la rigidité cadavérique. Note de M. Brown-Séquard.

— M. Saint-Félix adresse une note, accompagnée d'une figure, sur une expérience faite le 11 septembre dernier, avec un nouveau système d'aérostats imaginé et construit par M. A. Brisson.

— M. le Secrétaire perpétuel signale trois brochures publiées en langue italienne, par M. Govi, concernant diverses questions de physique.

— Expériences sur l'écoulement en déversoir. Note de M. Bazin, présentée par M. Boussinesq.

— Sur l'échauffement des pointes par la décharge électrique. Note de M. Semmola, présentée par M. Mascart.

— Sur l'emploi et la graduation de l'électromètre à quadrants dans la méthode homostatique. Note de MM. P. Ledeboer et G. Maneuvrier, présentée par M. Lippmann.

— Résultats généraux d'une nouvelle étude sur plusieurs séries de monamines grasses et aromatiques. Note de M. Malbot, présentée par M. Friedel.

— Sur les couleurs dérivées des chromates d'aniline. Note de M. S. Grawitz. (Extrait.)

« J'aurais quelques mots à répondre à la Note remise le 1er août à l'Académie, par MM. L'Hôte et Ch. Girard.

« En ce qui concerne la préparation du bichromate d'aniline cristallisé, je me suis borné à citer textuellement la Communication faite, il y a déjà onze ans, à la Société de Mulhouse, par M. Zurcher.

« Quant à l'application de la teinture des solutions de bichromate d'aniline obtenues par double décomposition, que MM. L'Hôte et Ch. Girard déclarent, sans réserves, être la pratique générale des teinturiers, il s'agit de savoir si cette pratique est légitime, en présence de mes brevets de 1874.

« Les auteurs de la Note ajoutent que l'étude des transformations du bichromate d'aniline les conduira à la synthèse du noir. Mais cette synthèse, je prétends en avoir donné la théorie dans ces mêmes brevets, et établi que mon noir constitue un corps différent, par ses propriétés et sa composition (il renferme du chrome en combinaison), des noirs de MM. Lightfoot et Ch. Lauth... »

— Sur la valeur morphologique de l'épipodium des gastropodes rhipidoglosses. Note de M. Paul Pelsenneer.

— Procédé général d'acidimétrie des vins rouges ou blancs, des moûts, cidres, bières, etc. Note de M. Tony-Garcin. (Extrait.)

« Si, dans quelques centimètres cubes d'un vin rouge franc, des cépages ordinaires et ne dépassant pas un an, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires des vins rouges de commerce, on verse goutte à goutte une liqueur de soude caustique, telle qu'une liqueur normale, on observe les phénomènes suivants :

« La liqueur prend, sous l'action des doses successives de la solution de soude, les teintes ci-après : de rouge, le vin passe au carmin ; le carmin se fonce et se ternit ; car-

min tirant au noir; violet noir; violet lie de vin noirâtre; *noir* sans mélange de violet, *c'est le point de virage* (précipité dans la liqueur), puis vert, avec abondant précipité floconneux foncé. Par un excès de réactif, la liqueur prend rapidement et garde la teinte vert feuille morte.

« En résumé, le vin de rouge passe au violet noir de plus en plus sale, lequel, à un moment donné, *par une seule goutte*, passe à une teinte noir brun, *sans mélange de violet ni de vert* : c'est le point exact de saturation, ainsi que je m'en suis assuré par touches au papier tournesol sensible; une seule goutte de plus donne au noir une teinte verte... »

— **Séance du 10 octobre**. — Un théorème sur les ars des lignes géodésiques des surfaces de révolution du second degré, par M. Halphen.

— Sur la théorie des déversoirs en mince paroi et à nappe soit déprimée, soit soulevée, c'est-à-dire soumise inférieurement à une pression constante, plus petite ou plus grande que celle de l'atmosphère exercée au-dessus, par J. Boussinesq.

— Sur la graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques, par M. Berthelot.

— Du travail mécanique dépensé par le goëland dans le vol horizontal. Note de M. Marey.

— Sur une brochure de M. G.-A. Zanon, intitulée : *La Cinetica combattuta e vinta*, de G.-A. Hirn. Note de M. H. Faye.

— M. G.-A. Hirn fait hommage à l'Académie, par l'intermédiaire de M. Faye, d'une brochure qu'il vient de publier, sous le titre : « La Thermodynamique et l'étude du travail chez les êtres vivants .»

— M. Chevreul appelle l'attention de l'Académie sur une brochure portant pour titre : « Nouveau système d'inhalations et de pulvérisation : appareil du docteur Huguet. » — Le *Compte rendu* ne publiant rien de la communication faite par l'illustre doyen des savants, nous allons emprunter au rédacteur scientifique du journal *Le Temps*, qui assistait à la séance, l'extrait qu'il a fait de cette communication :

« M. Chevreul a pris la parole au début de la séance et l'a gardée durant trois quarts d'heure. L'illustre centenaire se porte à merveille; sa voix forte fait retentir, comme toujours, la vaste salle des séances. Il a rendu compte à l'Académie de l'examen qu'il a fait de l'appareil inhalateur du docteur Huguet. Nous l'avons déjà décrit dans nos comptes rendus de l'Académie de médecine. Il nous suffira de rappeler que cet ingénieux et bel appareil, actionné par un moteur à gaz, amène ou plutôt projette dans les voies respiratoires un air ozonisé, filtré soigneusement, chargé du médicament approprié (iodoforme, goudron, eucalyptol, phénol, etc.), et à la température voulue. L'air de la pièce où se pratiquent les inhalations est renouvelé sans cesse par un ventilateur et puisé dans un vaste jardin. Il est impossible de réaliser des conditions hygiéniques plus favorables.

« D'autre part, la médication est parfaitement efficace : la poussière médicamenteuse, en effet, pénètre jusqu'aux dernières alvéoles du poumon, où elle agit sur le sang à travers le délicat réseau capillaire qui rampe sur les parois de ces alvéoles. Comme parasiticide, antituberculeuse, tonique et vivifiante, cette médication, grâce à l'appareil en question, se recommande à l'attention des hommes de l'art. « J'ai été si flatté, dit en terminant M. Chevreul, de ce que j'ai vu chez le docteur Huguet (1), que je prie l'Académie de ne pas me mettre au nombre des membres de la commission que je lui propose de nommer pour examiner l'appareil inhalateur. Je suis conquis d'avance; il faut que mes confrères soient conquis comme moi. » (Renvoi à l'examen de la section de médecine et de chirurgie.) » Grimace de la Commission.

---

(1) Rue de Londres, 27.

— Propriétés descriptives, segmentaires ou métriques de la circonférence de mode quelconque. Mémoire de M. Mouchot.

— Le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre qui lui est adressée par les délégués de la France près de l'Association géodésique internationale, MM. H. Faye, P. Perrier, F. Tisserand, pour lui annoncer que l'Association se réunira cette année à l'Observatoire de Nice du 21 au 29 octobre.

« La réunion de cette année, ajoute M. le Secrétaire perpétuel, aura un intérêt tout particulier pour la France et pour l'Académie. En choisissant la ville de Nice pour le lieu d'une réunion qui, successivement, se transporte dans les grandes capitales de l'Europe, l'Association des savants français et étrangers a voulu montrer avec éclat l'intérêt qu'elle attache à la belle création de M. Bischoffsheim. L'observatoire de Nice, grâce à son inépuisable libéralité, est aujourd'hui l'un des premiers de l'Europe, par la grandeur, la perfection et la variété des instruments. Tant de ressources livrées aux savants éminents, si heureusement choisis par le fondateur, en ont fait un des foyers dont la science espère le plus. »

— M. le Président de la Société des Médecins d'Indre-et-Loire informe l'Académie que l'inauguration du monument élevé, à Tours, en l'honneur de Bretonneau, Velpeau et Trousseau, aura lieu le dimanche 30 octobre, et exprime le désir que l'Académie veuille bien se faire représenter à cette cérémonie.

— M. Bouquet de la Grye présente dix-sept cartes ou plans de la région du Congo, levés par M. Rouvier, capitaine de frégate, assisté de M. Pleigneur, capitaine d'infanterie de marine.

« Ce travail, qui comprend une carte d'ensemble de tout le Congo français, et des cartes particulières du cours du grand fleuve et de ses affluents de la rive droite, donne les premières notions exactes que nous possédions sur une grande possession annexée pacifiquement, et dont il a déterminé les limites. Ce beau travail géographique fait le plus grand honneur à M. Rouvier. »

— Le Secrétaire perpétuel signale deux ouvrages de M. Paul Tannery, deux volumes portant pour titres :

1° Histoire de la science hellène : de Thalès à Empédocle.

2° La géométrie grecque : Comment son histoire nous est parvenue et ce que nous en savons. Histoire générale de la géométrie élémentaire.

— M. G. Bigourdon présente un mémoire sur la réduction de la distance apparente de deux astres voisins à leur distance d'une époque donnée.

— Observations de la nouvelle planète (269) Palisa, faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de 0m 50. Note de MM. Rambaud et Sy, présentée par M. Mouchez.

— Positions apparentes de la comète d'Olbers (Brooks, 24 août 1887), mesurées à l'équatorial de 8 pouces de l'observatoire de Besançon. Note de M. Gruey, présentée par MM. Lœwy.

— Nouvelle éruption solaire. Note de M. E.-L. Trouvelot.

— Action de l'acide carbonique sur quelques alcalis. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray.

« On n'a obtenu jusqu'à présent aucune combinaison de l'acide carbonique avec les bases de la série aromatique ; si l'on fait passer un courant de ce gaz dans de l'*aniline*, par exemple, celle-ci n'en retient pas trace; vient-on à mélanger des dissolutions de sel d'aniline et d'un carbonate ou d'un bicarbonate alcalins, le résultat est également négatif ; il y a bien double décomposition, mais l'acide carbonique se dégage avec une vive effervescence, tandis que la base se rassemble en couche huileuse à la surface de la liqueur.

« Les choses ne se passent plus de même quand on opère sous pression : introduisons dans le tube ordinaire de l'appareil de M. Cailletet de l'acide carbonique sec et quel-

ques gouttes d'aniline, puis comprimons doucement, le mélange étant à la température ambiante; on aperçoit d'abord la couche d'aniline surnager au-dessus du mercure, puis, à mesure que la pression augmente, cette couche s'accroît, elle aussi, de longueur, et quand la pression est de 50 atmosphères, le volume de l'aniline a doublé à peu près; on voit surnager à sa surface une couche limpide d'acide carbonique qui disparaît dès que la tension diminue; il bout en effet à 15° sous la pression d'environ 40 atmosphères.

« Si l'on refroidit vers + 8° à + 10° le liquide comprimé, on y voit apparaître des cristaux, qui se forment d'autant mieux que la température est plus basse; ce sont de petites aiguilles transparentes et brillantes groupées en houppes blanches hémisphériques; la cristallisation continue lentement et finit par devenir complète, la masse liquide se solidifie, et il ne reste au sommet du tube qu'une couche transparente d'acide carbonique plus ou moins importante suivant que le gaz était, par rapport à la quantité d'aniline, en excès plus ou moins considérable. Si l'acide et la base ont été introduits en proportions équivalentes, tout se solidifie, les cristaux adhèrent aux parois du tube, et il ne reste aucun résidu liquide ou gazeux. Aucun doute n'est possible sur la composition du produit qui a pris naissance : il est formé par l'union d'équivalents égaux d'aniline et d'acide carbonique. Si l'acide est en excès, il reste sous la forme d'une couche limpide à la surface des cristaux; ceux-ci ne l'absorbent pas, même à zéro; il ne semble donc pas que, dans ces conditions, l'aniline puisse se combiner avec plus de 1 équivalent d'acide carbonique.

« L'*orthotoluidine* se comporte comme l'aniline : introduite avec de l'acide carbonique dans le tube de l'appareil de compression, elle donne lieu aussi à la formation d'un carbonate constitué par l'union d'équivalents égaux d'acide et de base. Ce composé cristallise en aiguilles blanches et brillantes, qui se dissocient quand on diminue la pression de l'atmosphère d'acide carbonique qui les environne.

« La *xylidine* (α-métaxylidine) se conduit comme les précédentes, en ce sens qu'elle absorbe l'acide carbonique avec lequel on la comprime; si l'acide est en excès, il en reste une couche limpide surnageant sur la colonne liquide homogène renfermant de la xylidine et de l'acide carbonique.

« Les bases *pyridiques* ne se comportent pas de même. Si l'on comprime dans le tube un mélange de *pyridine* et d'acide carbonique, ce dernier se liquéfie; les deux liquides restent superposés, mais sans se dissoudre. A la température de — 10°, sous la pression de 50 à 60 atmosphères, il ne se forme pas trace de cristaux; lorsque la pression diminue, l'acide carbonique se met à bouillir, mais il ne se dégage pas de bulles du milieu de la pyridine; on peut donc admettre que les deux corps mis en présence ne sont pas susceptibles de se combiner dans ces conditions. »

— Sur une nouvelle source d'acide caprique. Note de MM. A. et P. Buisine, présentée par M. Friedel.

« L'acide caprique est un acide rare et qu'on obtient toujours en très petite quantité, ce qui fait que son étude est encore fort incomplète. Nous croyons qu'il n'est pas sans intérêt de signaler une source importante de cet acide : on en trouve en effet une notable quantité dans les eaux de désuintage des laines.

« Lorsque ces eaux sont additionnées d'acide en petit excès, on en sépare une matière grasse complexe, mélange d'acides gras existant dans l'eau à l'état de savons de potasse et de principes gras neutres tenus en émulsion dans le liquide. Cette graisse est la matière première dont nous extrayons l'acide caprique, elle en fournit environ 5 pour 100 de son poids.

« L'acide caprique n'existe pas tout formé dans les eaux de suint. Si, en effet, on considère la graisse des eaux tout à fait fraîches, on n'en retire que des traces; au contraire, si l'on opère sur la graisse extraite des eaux vieilles, c'est-à-dire ayant subi la fermentation, on y en trouve une quantité assez forte. D'ailleurs, sous l'influence de cette fermentation, on constate dans l'eau une augmentation de la quantité de matière grasse. Cette augmentation est bien due à l'action des microbes, car on

ne l'observe pas dans les eaux stérilisées. Ce fait de la formation d'un acide gras proprement dit par les microbes présente un certain intérêt en ce sens que, jusqu'à présent, on ne sait rien sur le mode de génération des matières grasses.

— De la saccharification directe, par les acides, de l'amidon contenu dans les cellules végétales; extraction du glucose formé par la diffusion. Note de MM. Bondonneau et Foret, présentée par M. Berthelot.

— Les rayons tactiles des bathypterois Gunther. Note de M. Léon Vaillant, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur la structure et le développement de l'œuf et de son follicule chez les chinotides. Note de M. P. Garnault, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

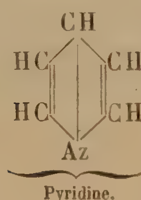
— Examen de quelques échantillons géologiques, provenant de la baie de Lobito (Angola). Note de M. Stanislas Meunier, présentée par M. A. Milne-Edvards.

— Sur les expériences de M. Veyher et de M. Colladon, destinées à élucider la question des trombes. Lettre de M. Boillot à M. le secrétaire perpétuel.

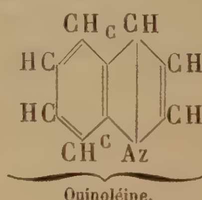
SUR LES PYRAZINES, LES QUINOXALINES ET LES PHÉNAZINES

Par M. P. Tournayre.

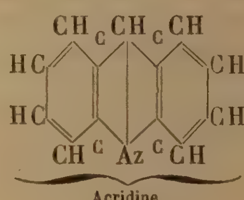
Si, dans les formules de la pyridine, de la quinoléine et de l'acridine, on remplace le CH en para par rapport à Az par Az, on obtient les radicaux correspondants qui ont été appelés Pyrazine, Quinoxaline, Phénazine.



Pyridine.



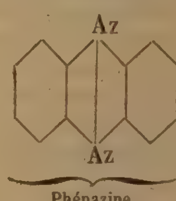
Quinoléine.



Acridine.

Pyrazine.

Quinoxaline.



Phénazine.

Nous allons résumer l'ensemble des faits connus sur ces trois séries de corps qui présentent un grand intérêt tant au point de vue de la préparation de nouveaux alcaloïdes artificiels qu'à celui de l'étude des matières colorantes. Nous avons du reste, récemment (1), fait ce travail pour les phénazines. Pour ces dernières, nous n'aurons donc qu'à donner quelques détails complémentaires et à indiquer quelques rectifications apportées par de nouvelles découvertes de Witt.

I. — Pyrazines.

Un grand nombre de corps qui paraissaient jusqu'ici très éloignés les uns des autres peuvent aujourd'hui se rattacher à la pyrazine. Ce sont, par exemple, les Kétines, l'Isoindol et ses dérivés, la Benzoïnimide de Laurent.

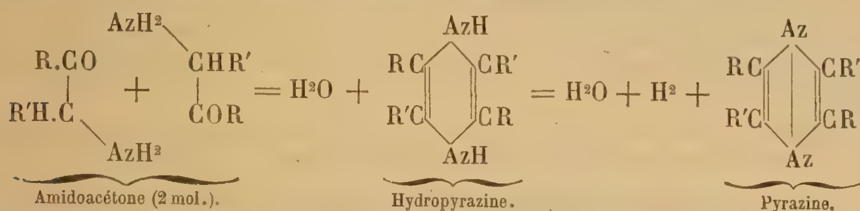
---

(1) *Moniteur scientifique*, février 1887, p. 153.

Kétines.

On sait qu'on a appelé *kétines* une série de bases homologues qui se forment par la réduction de l'isonitrosoacétone $CH^3.CO.CH = AzOH$ ou de ses homologues $R.CO.CR' = AzOH$ au moyen de l'amalgame de sodium ou du chlorure stanneux.

La réaction peut s'expliquer très simplement de la manière suivante : sous l'influence du réducteur, le groupe isonitrosé AzOH se transforme en amide AzH^2. Puis deux molécules de l'amidoacétone produite se condensent en une seule, en donnant une hydropyrazine. Celle-ci perd immédiatement H^2, comme cela a lieu dans un grand nombre de condensations de ce genre, et, en définitive, c'est la pyrazine qu'on obtient.



Nous ne nous arrêterons pas aux détails de préparation des kétines. Tous ces corps sont connus depuis plusieurs années. Nous rappellerons seulement quels sont les termes de la série qui ont été préparés en signalant leurs propriétés caractéristiques.

Kétine proprement dite ou *diméthylpyrazine.* — On l'a obtenue (1) par réduction de l'isonitrosoacétone $CH^3.CO.CH.AzOH$. On n'a pu la préparer à l'état de pureté parce qu'elle se décompose en partie à la distillation. Elle forme une huile à forte odeur d'alcaloïde qui bout entre 170 et 180°. C'est la kétine la plus instable.

Diéthylkétine ou *diméthyldiéthylpyrazine.* — On la prépare (2) au moyen de l'isonitrosoéthylacétone

C'est une huile incolore, bouillant de 215 à 217°, à odeur de nicotine caractéristique.

Hermann (3) a essayé son action physiologique. Il lui a trouvé un pouvoir toxique assez faible; mais son action rappelle en quelques points celle de la nicotine.

Diméthylkétine ou *tétraméthylpyrazine.* — Elle s'obtient (4) par réduction de l'isonitrosométhylacétone. Elle forme des cristaux incolores, à éclat vitreux, fusibles à 87°.

Ce corps vient d'être préparé tout récemment par Wolf (5) par une méthode très remarquable. Par bromuration, l'acide lévulinique $CH^3.CO.CH^2.COOH$ se transforme en acide β-bromolévulinique $CH^3.CO.CHBr.CH^2.COOH$. Celui-ci, traité par l'ammoniaque, donne de la tétraméthylpyrazine.

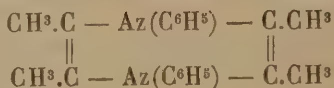
Il y a d'abord substitution du groupe AzH^2 à Br dans l'acide bromolévulinique, et, en même temps élimination d'acide carbonique, de sorte qu'il se forme de l'amidoacétone

On conçoit alors très bien que deux molécules de l'amidoacétone se condensent l'une sur l'autre, comme dans le cas de la réduction de l'isonitrosoacétone, et qu'on doive obtenir la tétraméthylpyrazine.

(1) Treadwell et Steiger, *Berichte der deutschen Chem. Ges.*, t. 15, p. 1060.
(2) Treadwell, *Berichte*, t. 14, p. 1461.
(3) Hermann, *Berichte*, t. 14, p. 1470.
(4) Treadwell, *Berichte*, t. 14, p. 1469.
(5) Wolf, *Berichte*, t. 20, p. 425.

On obtient de la même façon des dérivés bisubstitués dans les groupes AzH de la tétraméthyldihydropyrazine si, dans la réaction précédente, on remplace l'ammoniaque par une amine primaire.

Ainsi Wolf, en faisant agir l'aniline sur l'acide β-bromolévulinique, a obtenu la *tétraméthyldiphényldihydropyrazine*



qui forme des cristaux fusibles à 281°.

Dipropylkétine ou *dipropyldiméthylpyrazine* (1). — Elle dérive de l'isonitrosopropylacétone. Elle constitue une huile à forte odeur d'alcaloïde. Elle se décompose à la distillation.

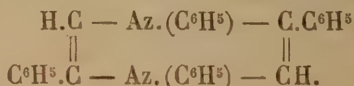
Diisobutylkétine ou *diisobutyldiméthylpyrazine* (2). — Elle provient de la réduction de l'isobutylacétone. C'est une huile bouillant de 242 à 244°.

Acide kétinedicarboxylique ou *diméthylpyrazinedicarboxylique* (3). — L'acide isonitrosoacétique se comporte à la réduction comme les isonitrosoacétones. Le produit forme des cristaux cubiques fusibles de 200 à 201°.

Isoindol (*diphénylpyrazine*) (4).

L'isoindol préparé pour la première fois par Städel (5) s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chloro ou le bromoacétophénone. On lui donnait jusqu'ici la formule $C^{16}H^{14}Az^2$ qui correspond à celle d'un polymère de l'indol. Wolf a préparé de nouveau le produit, et l'analyse lui a indiqué la formule $C^{16}H^{12}Az^2$. C'est celle d'une diphénylpyrazine. Dans l'action de l'ammoniaque sur la chloracétophénone $C^6H^5.CO.CH^2Cl$, il se forme d'abord de l'amidoacétophénone et on se trouve alors dans les conditions de la génération des kétines. On obtient la diphénylpyrazine qui se formerait si on réduisait l'isonitrosoacétophénone encore inconnue par l'hydrogène naissant.

Le diphényldiisoindol préparé par Möhlau (6) par l'action de l'aniline sur la chloroacétophénone doit, de la même façon, être considéré comme une tétraphényldihydropyrazine :

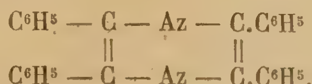


Benzoïnimide (*tétraphénylpyrazine*).

Les dérivés ammoniacaux de la benzoïne ont été étudiés par Laurent (7) et par Erdmann (8). Japp (9) vient de reprendre cette étude et il est arrivé à fixer la constitution de quelques-uns de ces produits. Si l'on chauffe de la benzoïne avec de l'ammoniaque alcoolique en tubes à 100° pendant 6 heures, il se sépare des cristaux de benzoïnam $C^{28}H^{24}Az^2O$. Par évaporation des eaux mères, il se sépare des aiguilles jaunes auxquelles

(1) Treadwell, *Berichte*, t. 14, p. 2158.
(2) Lang, *Berichte*, t. 18, p. 1364.
(3) Wleügel, *Berichte*, t. 15, p. 1050.
(4) Wolf, *Berichte*, t. 20, p. 432.
(5) Städel, *Berichte*, t. 9, p. 563 et t. 13, p. 836.
(6) Möhlau, *Berichte*, t. 15, p. 2480.
(7) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, t. 66, p. 189 (1837).
(8) Erdmann, *Liebig's Annalen*, t. 135, p. 181.
(9) Japp, *Chemical Society*, 1886, p. 825 et 832 ; 1887, p. 98.

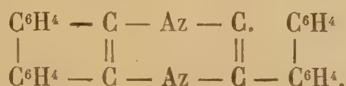
l'analyse a assigné la formule $C^{28}H^{20}Az^2$. C'est la benzoïnimide. Ce corps doit être considéré comme une tétraphénylpyrazine.



Il fond à 246°. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une magnifique coloration rouge. Cette solution étendue d'eau abandonne la base inaltérée.

Cette substance est à rapprocher de la *diphénanthrèneazotide* de Sommaruga (1), obtenue parmi les produits de l'action de l'ammoniaque sur la phénanthrènequinone.

La diphénanthrèneazotide n'est autre que la *tétraphénylènepyrazine* ne différant du dérivé de la benzoïne que par H^4 en moins.

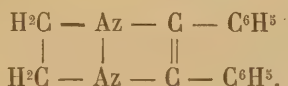


On a pu du reste transformer directement la benzoïnimide en diphénanthrèneazotide en la distillant sur de la chaux sodée.

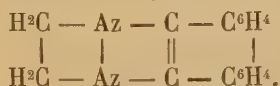
Les deux corps ont aussi été préparés en chauffant la benzoïne ou la phénanthrènequinone avec de l'acétate d'ammoniaque jusqu'à ce que l'excès de ce dernier eut distillé. Cette méthode appliquée encore à la β-naphtoquinone a également permis d'obtenir l'αβ-βα-naphtazine étudiée d'autre part par Witt.

Toutes les pyrazines que nous venons de décrire peuvent être considérées comme résultant de la condensation de deux molécules d'une amidoacétone (kétines isoindol) ou bien de l'action directe de l'ammoniaque sur une dikétone (benzoïnimide, phénanthrylèneazotide). On en a préparé aussi par condensation de l'éthylènediamine sur une α-dikétone (2).

Diphényldihydropyrazine. — On chauffe à reflux pendant environ une demi-heure une solution alcoolique de molécules égales de benzile et d'hydrate d'éthylènediamine. Par refroidissement, il se dépose de beaux prismes jaunes. On les purifie complètement en faisant cristalliser plusieurs fois dans de l'alcool chaud. Le produit fond alors de 160 à 161°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud, dans l'éther et dans la benzine. L'analyse du corps correspond bien à la formule attendue :



Diphénylènedihydropyrazine. — On mélange les solutions acétiques chaudes d'éthylènediamine et de phénanthrènequinone; au bout de quelque temps, on ajoute de l'eau et il se forme un dépôt abondant de cristaux; on fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant additionné de noir animal, et, finalement, on otbient de petites aiguilles jaunes fusibles à 180°5, qui distillent à une température plus élevée sans se décomposer. C'est de la diphénylènedihydropyrazine :



Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique. Il possède des propriétés légèrement basiques; mais ses sels sont décomposés par l'eau.

(1) Sommaruga, *Monatshefte für Chemie*, 1880, p. 145.
(2) Arthur Mason, *Berichte*, t. 19, p. 112, et t. 20, p. 267.

Mason dit avoir condensé aussi l'éthylènediamine avec le dioxytartrate de soude. Mais il n'a pas décrit le produit.

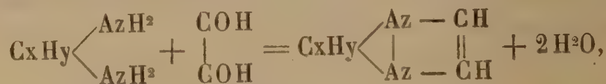
II. — Quinoxalines.

Les quinoxalines ont été préparées pour la première fois et étudiées par Hinsberg (1) qui a publié récemment un travail d'ensemble sur la question, travail dont voici l'analyse :

Quatre méthodes principales ont été employées pour les synthèses :

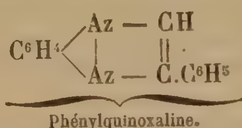
1° Action du glyoxal ou d'α-dikétones sur les diamines aromatiques.

Les bases obtenues au moyen du glyoxal, d'après l'équation

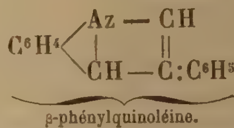


ne sont pas substituées dans le noyau pyrazinique, tandis qu'au contraire, celles qui dérivent des α-dikétones y sont substituées.

Les combinaisons produites sont constituées d'une façon analogue aux bases quinoléiques.

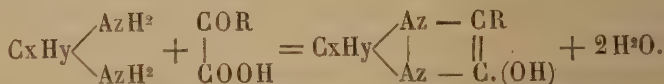


Phénylquinoxaline.

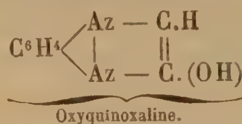


β-phénylquinoléine.

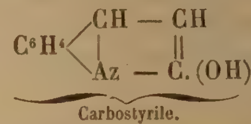
2° Action d'acide oxalique et d'acides α-kétoniques sur les orthodiamines aromatiques :



Les quinoxalines oxygénées produites peuvent se comparer aux oxyquinoléines substituées dans le noyau pyridique :

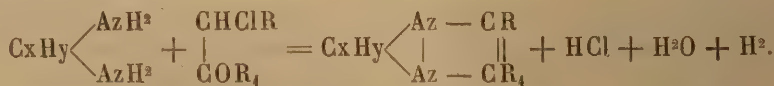


Oxyquinoxaline.



Carbostyrile.

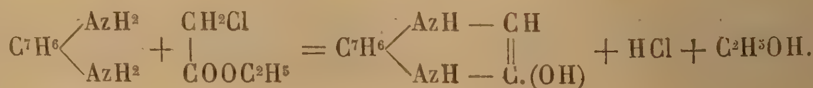
3° Action de kétones α-halogénées sur les orthodiamines aromatiques. La réaction a lieu d'après l'équation :



Il se produit comme dans la réaction [1] des quinoxalines non oxygénées.

4° Action d'éthers carboxyliques α-halogénés sur des orthodiamines. On n'a qu'un exemple de l'application de cette réaction : c'est l'action de l'éther monochloracétique sur l'orthodiamidotoluène.

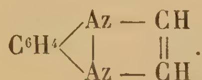
On a obtenu une quinoxaline dihydrogénée sur l'azote et oxygénée dans le noyau pyrazinique.



(1) Hinsberg, *Liebig's Annalen*, t. 237, p. 327. — Il est bon d'ajouter que la priorité de la découverte des quinoxalines a aussi été réclamée par G. Körner, *Acc. dei Lincei. Trans.* VIII, p. 219-222.

1. — Action du glyoxal, d'α-dikétones et d'orthoquinones sur les orthodiamines aromatiques.

Quinoxaline.



La quinoxaline se produit avec une extrême facilité par l'union du glyoxal et de l'orthophénylènediamine.

Au lieu de glyoxal libre, il est du reste plus commode d'employer sa combinaison bisulfitique. On verse un faible excès de cette dernière, finement pulvérisée dans une solution chauffée de 50 à 60° d'orthophénylènediamine dans l'eau et on agite jusqu'à ce que le tout soit en solution. La formation de la quinoxaline a lieu en quelques minutes. On emploie un excès de combinaison bisulfitique de glyoxal pour provoquer plus sûrement la transformation de toute l'orthodiamine en quinoxaline, car il serait difficile de séparer l'une de l'autre la phénylènediamine inaltérée et la quinoxaline.

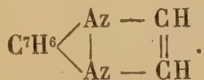
Pour isoler la base, on sursature la solution avec de la potasse; la quinoxaline se précipite; on filtre, on sèche sur de la potasse solide et on distille. La quinoxaline forme des cristaux blancs fusibles à 27° et bouillant de 220 à 223°. A froid, le corps possède une odeur de quinoléine; à chaud, son odeur est plus forte et rappelle celle de la pipéridine.

La base se dissout dans l'eau froide, dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine en toutes proportions. Elle est insoluble dans l'eau chaude. Tous les sels sont solubles dans l'eau.

La quinoxaline est très stable vis-à-vis des oxydants, mais elle résiste moins bien aux agents réducteurs. Ainsi elle est réduite facilement en solution acide par l'étain, le zinc et l'amalgame de sodium.

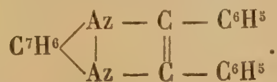
Si on la chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se produit d'abord une matière colorante bleue instable, qui disparaît si l'action réductrice se prolonge. La base n'est pas altérée par l'acide nitreux, ce qui démontre la nature tertiaire des deux atomes d'azote.

Toluquinoxaline.

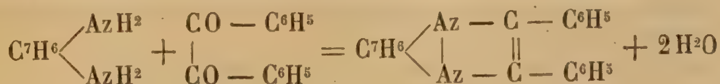


La toluquinoxaline s'obtient comme la précédente. On remplace simplement l'orthophénylènediamine par la métaparacrésylènediamine ($CH^3.AzH^2.AzH^2.1.3.4$). Elle constitue un liquide incolore qui se fonce à l'air et à la lumière et qui bout à 245°. Son odeur rappelle celle de la quinoxaline. Elle possède les mêmes propriétés de solubilité que cette dernière. Ainsi elle est très soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'eau chaude. Elle est détruite par les réducteurs. Elle résiste moins bien aux oxydants que la quinoxaline.

Diphényltoluquinoxaline.



Le benzile agit sur la métaparacrésylènediamine d'après l'équation :



et il se forme une toluquinoxalinediphénylée dans le noyau pyrazinique. Toutes les α-dikétones se comportent de la même façon.

L'union des composants se fait, de préférence, en milieu alcoolique ; on obtient comme produit de la réaction une substance cristallisant en lamelles argentées, fusibles à 111°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, très peu solubles dans l'eau. La base distille sans se décomposer. Ses propriétés basiques sont très faibles ; elle se dissout dans les acides minéraux concentrés avec une coloration jaune rouge, mais elle est précipitée inaltérée par l'eau de ces solutions.

Du reste, les sels formés par la plupart des bases substituées dans le noyau pyrazinique avec les acides forts possèdent une couleur allant du jaune au rouge.

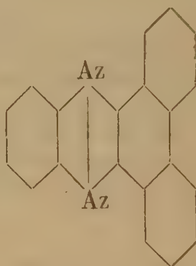
Phénanthrazine (*diphénylènequinoxaline*).

$C^{20}H^{12}Az^2$.

On obtient cette base en mélangeant une solution alcoolique d'orthophénylènediamine avec une solution légèrement chauffée de phénanthrènequinone ; dans l'acide acétique, elle se sépare immédiatement sous forme de précipité volumineux constitué par de fines aiguilles jaune clair, fusibles à 217°.

La combinaison est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très soluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther, insoluble dans l'eau. Les sels qu'elle forme avec les acides minéraux concentrés sont rouge foncé, très peu solubles et décomposés par l'eau.

Le mode de formation de la base permet de lui assigner la constitution :



Toluphénanthrazine (*diphénylènetoluquinoxaline*).

$C^{21}H^{14}Az^2$.

Elle se produit avec la même facilité que la base non méthylée, au moyen de métaparacrésylènediamine et de phénanthrènequinone.

La combinaison fond de 212 à 213°. Elle présente la plus grande ressemblance, comme propriétés, avec la phénanthrazine, dont elle ne diffère que très peu.

La réaction qui vient d'être décrite entre la phénanthrènequinone et l'orthophénylènediamine ou la métaparacrésylènediamine convient parfaitement pour déceler de petites quantités des deux diamines.

Dans ce but, on traite une solution alcoolique concentrée de la substance à essayer par une goutte d'une solution concentrée bouillante de phénanthrènequinone dans l'acide acétique, et on chauffe quelque temps.

S'il existe de l'orthodiamine, il se produit, déjà pendant qu'on chauffe, un précipité volumineux d'aiguilles jaune clair, dont la quantité augmente encore par le refroidissement.

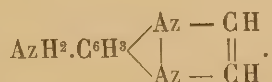
La réaction a lieu même en présence de très petites quantités d'orthodiamine (environ 1/2 milligramme).

Toutes les autres orthodiamines aromatiques, par exemple la parabromoorthophény-

lènediamine et l'orthonaphtylènediamine (1) se comportent de la même façon. Le procédé paraît donc constituer une méthode générale permettant de déceler la présence des orthodiamines aromatiques dans un mélange. Il faut encore remarquer que les diphénylènequinoxalines se colorent, en présence d'acide chlorhydrique concentré en rouge foncé à condition qu'elles ne contiennent pas, comme le dérivé de la parabromoorthophénylèdiamine un groupe négatif.

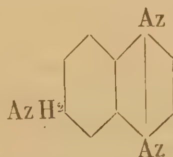
Au contraire, les para et les métadiamines ne peuvent donner avec la phénanthrènequinone des produits semblables aux quinoxalines. On a pu, de cette façon, déceler très souvent dans la métaphénylènediamine obtenue au moyen du binitrobenzol commercial, de petites quantités de l'orthodiamine.

Paraamidoquinoxaline.



On condense le triamidobenzol (1.2.4), provenant de la réduction de la chrysoïdine, avec le glyoxal ou sa combinaison bisulfitique.

Comme le triamidobenzol lui-même est un corps très instable, il vaut mieux employer son chlorhydrate $C^6H^3(AzH^2)^3 2HCl$ qui, à l'état sec, est très stable. On le dissout dans l'eau. On ajoute une quantité de magnésie suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique et on ajoute alors, par petites portions, la combinaison bisulfitique du glyoxal. On chauffe légèrement en ayant soin d'agiter souvent. La réaction terminée, on alcalinise fortement le produit et on isole la base par le chloroforme ou l'éther. On purifie par cristallisation dans une petite quantité d'eau ou dans l'éther. D'après son mode de formation, la paraamidoquinoxaline doit avoir pour constitution :



Elle cristallise dans l'éther en aiguilles jaunes fusibles de 158 à 159°, solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, moins solubles dans l'éther et la benzine. Les solutions dans l'éther et le chloroforme présentent une fluorescence vert jaune.

La paraamidoquinoxaline se dissout dans les acides minéraux concentrés avec une coloration violette très belle et extrêmement intense, qui passe au rouge brun quand on étend avec de l'eau. Ce jeu de couleurs tient évidemment à l'existence de deux séries de sels. Toutefois les sels colorés en rouge brun ont seuls pu être isolés à l'état solide. Ils contiennent tous 1 molécule d'acide monobasique pour 1 molécule de base (2).

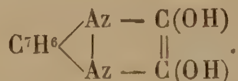
---

(1) Lawson, *Berichte*, t. 18, p. 2422.

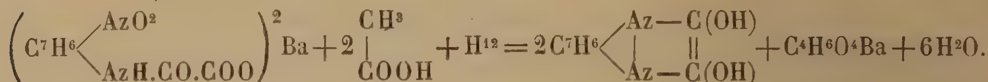
(2) Witt (*Berichte*, t. 20. p. 445) a préparé d'autres amidoquinoxalines au moyen du triamidobenzol et de la phénanthrènequinone ou du benzile. Il n'est pas nécessaire d'isoler le triamidobenzol quand on a réduit la chrysoïdine. Par exemple, on dissout d'un côté 2 grammes de chrysoïdine, d'un autre côté 1 gramme de phénanthrènequinone dans 50 grammes d'acide acétique. La solution de chrysoïdine est traitée à chaud par la poudre de zinc jusqu'à complète décoloration; après refroidissement, on filtre et on verse la liqueur dans la solution de phénanthrènequinone. Le mélange se colore immédiatement en rouge pourpre intense. On traite par une grande quantité d'eau, et la base se précipite sous forme de coagulum gélatineux brun jaune que l'on purifie par cristallisation dans le phénol et dans l'alcool. Le corps forme

2. — Action d'acides α-kétoniques, d'acide oxalique et d'acide glyoxylique sur la métaparacrésylènediamine.

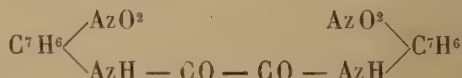
Dioxytoluquinoxaline.



La dioxytoluquinoxaline a été obtenue pour la première fois par réduction du nitrotoluidoxalate de baryum par le zinc et l'acide acétique. La réaction était la suivante :



De la même façon, elle se forme comme produit secondaire dans la réduction de la dinitrodicrésyloxamide

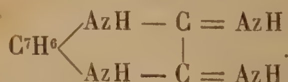


par le zinc et l'acide acétique. L'oxamide substituée se décompose évidemment ici en acide nitrooxalyltoluidique et en toluidine nitrée.

On obtient plus commodément la dioxytoluquinoxaline en chauffant à 160° de l'oxalate acide de métaparacrésylènediamine ou simplement en chauffant de 140 à 160° la base avec un excès d'acide oxalique.

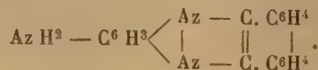
Dernièrement, Bladin (1), à l'occasion d'une étude sur l'action du cyanogène sur les orthodiamines aromatiques, a décrit une autre méthode de préparation de la dioxytoluquinoxaline.

Si on sature de cyanogène une solution de métaparacrésylènediamine, on obtient un liquide brun qui laisse déposer, au bout de quelques jours, une masse cristalline d'une couleur grenat. On purifie le composé par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante en présence de noir animal. Bladin assigne à ce corps, par analogie avec les combinaisons des monamines avec le cyanogène, la constitution



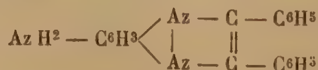
---

alors une poudre brune cristalline. Les nombres qu'il donne à l'analyse correspondent bien à ceux d'une amidodiphénylènequinoxaline



La solution de la base dans l'acide sulfurique concentré est rouge carmin. Si on l'étend avec de l'eau, elle devient d'un vert jaune, puis elle repasse au rouge. La base libre est peu soluble dans la plupart des dissolvants. Sa solution éthérée est jaune et offre une fluorescence verte.

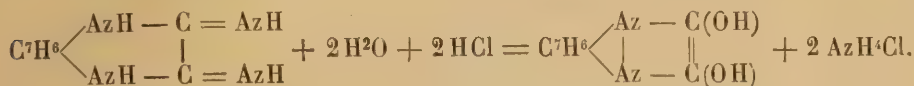
Le benzile se comporte avec le triamidobenzol comme la phénanthrènequinone et donne une amidodiphénylquinoxaline



ayant les mêmes propriétés que le corps précédent.

(1) Bladin, *Bulletin de la Société chimique*, t. 42, p. 104.

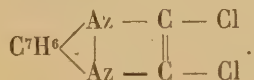
Cette base, chauffée à 150° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique étendu, donne de la dioxytoluquinoxaline



La dioxytoluquinoxaline se purifie facilement par cristallisation dans l'alcool et l'acide acétique. Elle constitue des aiguilles blanches légères qui fondent au-dessus de 300° et qui, chauffées avec précaution, se subliment sans se décomposer sensiblement.

Elle est peu soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool et l'acide acétique concentré; elle est presque insoluble dans l'éther. La combinaison se comporte avec les bases comme un acide faible; toutefois ses sels sont assez instables et, la plupart du temps, sont décomposés par l'eau.

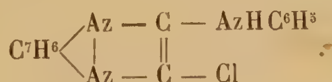
Dichlorotoluquinoxaline.



On traite la dioxytoluquinoxaline séchée par la quantité calculée (2 molécules) de pentachlorure de phosphore ; la combinaison échange ses hydroxyles contre du chlore et se transforme en toluquinoxalinebichlorée dans le noyau pyrazinique. L'action du perchlorure de phosphore s'opère, de préférence, de 160 à 180°. Le rendement est presque quantitatif.

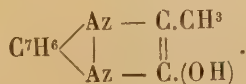
Le produit brut se purifie facilement, par cristallisation, dans le chloroforme ou dans l'éther de pétrole. On obtient de cette façon des aiguilles blanches fusibles de 114 à 115°, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme et dans l'éther.

La dichlorotoluquinoxaline, comme l'α-chloroquinoléine, échange facilement son chlore contre d'autres radicaux. Si on la chauffe avec de l'aniline, il se produit une substance encore chlorée, possédant des propriétés légèrement basiques et qui est probablement la combinaison



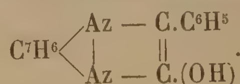
Avec l'ammoniaque alcoolique, à 180°, on obtient une substance fusible au-dessus de 300° qui ne contient plus de chlore et qui se dissout dans les acides minéraux avec une belle coloration rouge. Ces solutions présentent une fluorescence rouge jaune.

Méthyloxytoluquinoxaline.



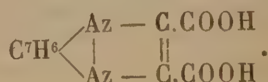
On chauffe de 60 à 80° un mélange de toluylènediamine et d'acide pyruvique en solution aqueuse. Il se forme un précipité jaune clair qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool étendu. Enfin on achève la purification par une sublimation. Le corps forme alors des aiguilles incolores fusibles à 220°, peu solubles dans l'eau, un peu plus solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il possède à la fois les propriétés d'une base faible et d'un acide faible.

Phényloxytoluquinoxaline.



On obtient facilement ce corps en chauffant les solutions aqueuses d'acide phénylglyoxylique et de métaparacrésylènediamine. Il cristallise dans l'alcool étendu en petites aiguilles jaunâtres fusibles à 198°. Il possède les mêmes propriétés que la méthyloxytoluquinoxaline. Mais sa basicité est plus faible (1).

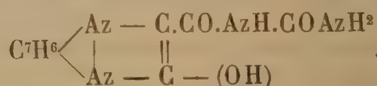
Acide toluquinoxalinedicarboxylique.



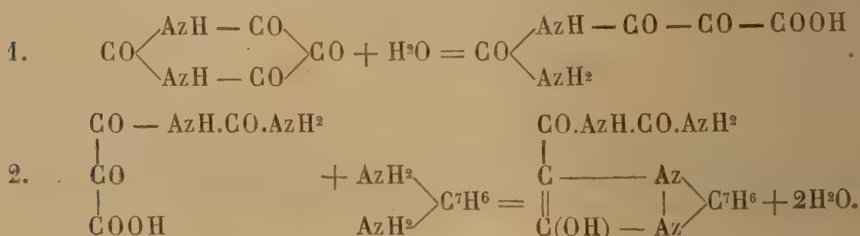
Dans une solution de métaparacrésylènediamine chauffée à 80°, on verse du dioxytartrate de soude COONa — CO — CO — COONa tant qu'il peut s'en dissoudre. On fait alors bouillir quelque temps, puis on sature d'acide chlorhydrique. Après un repos de douze heures, l'acide toluquinoxalinedicarboxylique cristallise en aiguilles ou en prismes incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, peu solubles dans la benzine. Chauffé à 145°, il donne un corps qui est probablement un dérivé monocarboxylé de la toluquinoxaline.

ACTION DE L'ALLOXANE SUR LA MÉTAPARACRÉSYLÈNEDIAMINE.

Uréide oxytoluquinoxalinecarboxylique.



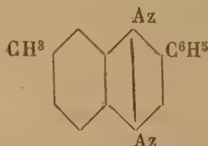
La crésylènediamine et l'alloxane s'unissent, en solution aqueuse, avec perte d'une molécule d'eau. Le produit formé, ainsi que ses dérivés, offrent tous les caractères des combinaisons quinoxaliques. Il est bien probable que l'alloxane se transforme d'abord en acide alloxanique et la réaction est alors la suivante :



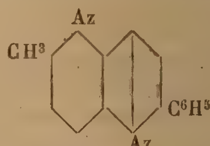
Cette uréide cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 258°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

---

(1) Pour la phényl-, comme pour la méthyl-oxytoluquinoxaline, 2 isomères sont possibles, par exemple, pour la première :



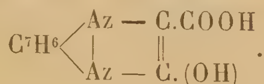
et



On n'est pas encore arrivé à fixer exactement la constitution de ces corps.

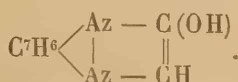
Les sels qu'elle forme avec les acides minéraux concentrés sont peu solubles et colorés en rouge foncé. En raison de l'existence d'un hydroxyle, le corps se dissout dans les alcalis froids et dans l'ammoniaque; la solution ammoniacale est jaune et présente une fluorescence verte.

Acide oxytoluquinoxalinecarboxylique.



On chauffe quelque temps l'uréide avec une lessive de potasse caustique, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, puis on sature avec de l'acide chlorhydrique; il se forme un précipité foncé d'acide oxytoluquinoxalinecarboxylique. Cet acide cristallise dans l'alcool étendu en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

Oxytoluquinoxaline.



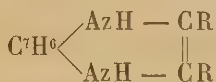
Chauffé à 214°, l'acide précédent perd de l'acide carbonique et se transforme en oxytoluquinoxaline qui est analogue au carbostyrile.

La base se purifie très facilement par sublimation. On l'obtient ainsi sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 241°, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et dans la benzine. Les sels qu'elle forme avec les acides minéraux sont décomposés par l'eau.

3 et 4. — ACTION DES ACÉTONES ET DES ÉTHERS D'ACIDES CARBOXYLIQUES-α-HALOGÉNÉS SUR LA MÉTAPARACRÉSYLÈNEDIAMINE.

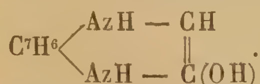
On a vu avec quelle facilité les quinoxalines se forment au moyen d'orthodiamines aromatiques d'une part, et, d'autre part, d'aldéhydes, d'acides et d'acétones qui contiennent le groupement — CO — CO —.

On peut aussi obtenir des dérivés quinoxaliques avec les orthodiamines mises en présence de groupements $CH^2Cl — CO —$. Les essais ont été faits avec l'acétone monochlorée, la bromoacétophénone et l'éther chloracétique. Il se forme d'abord un dihydrure

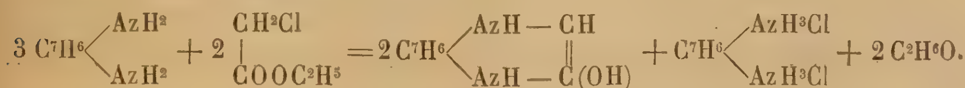


qui, généralement, est instable et change immédiatement en la quinoxaline correspondante. Toutefois, dans le cas de l'éther chloracétique, ce dihydrure est assez stable à l'air.

Dihydrooxytoluquinoxaline



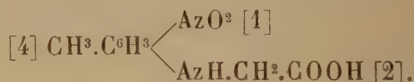
L'éther chloracétique peut agir de deux façons différentes sur la métaparacrésylènediamine, suivant les proportions employées. Si l'on chauffe pendant quelques heures, au bain-marie, 2 molécules de l'éther avec 3 molécules de la diamine, on obtient une dihydrooxytoluquinoxaline, d'après l'équation



C'est une base très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Elle fond vers 95°.

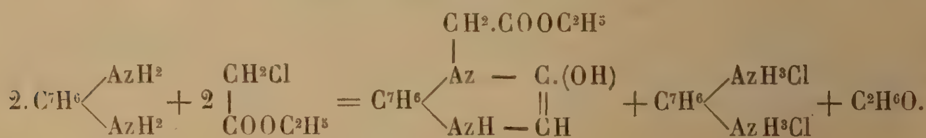
Elle s'oxyde à l'air avec une extrême facilité; elle perd H^2 et se transforme en oxytoluquinoxaline fusible à 264°, qui diffère par conséquent de l'oxytoluquinoxaline déjà décrite fusible à 241°. La théorie permet en effet de prévoir deux isomères semblables.

Plöchl (1) a décrit récemment, sous le nom de dihydrooxytoluquinoxaline, une combinaison qu'il obtient par réduction de l'orthonitrotoluglycine



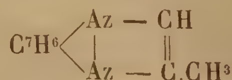
D'après la description qui en a été faite, ce corps paraît posséder en partie les propriétés de la dihydrotoluquinoxaline précédente; mais il aurait le point de fusion de la base non hydrurée. Il est donc probable que le corps de Plöchl est un mélange de ces deux substances, à moins que ce ne soit l'isomère de la première dihydroxytoluquinoxaline, ce qui est encore possible.

Si, au lieu de faire agir 3 molécules de métaparacrésylènediamine sur 2 molécules d'éther chloracétique, on prend molécules égales des deux corps, il ne se forme plus de dihydrooxytoluquinoxaline, mais un dérivé substitué de celle-ci :



Ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles incolores brillantes fusibles à 147°, peu solubles dans l'eau, qui s'altèrent très rapidement à l'air.

Méthyltoluquinoxaline.



On fait couler peu à peu de la chloracétone (2 molécules) dans une solution de métaparacrésylènediamine (3 molécules) chauffée à 60°. On agite alors le mélange jusqu'à ce que la disparition de l'odeur de chloracétone indique que la réaction est terminée.

Pour séparer la base formée de la diamine inaltérée, on se sert d'acide oxalique. Dans ce but, on extrait à l'éther le mélange de bases et on agite alors avec une solution aqueuse d'acide oxalique. L'oxalate de diamidotoluène se précipite. On filtre, on élimine l'acide oxalique par une lessive de potasse, on sèche sur de la potasse caustique et on distille.

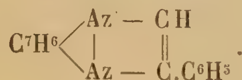
La nouvelle base passe de 265 à 270°; on la purifie complètement par une nouvelle

(1) Plöchl, *Berichte*, t. 19, p. 6 et 893. — Voyez aussi Leuckart, *Berichte*, t. 19, p. 174, et t. 20, p. 24.

distillation. Elle se prend par refroidissement en cristaux blancs, fusibles à 54°, à odeur de quinoxaline et à saveur brûlante.

Le corps est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau chaude. Il se comporte exactement comme la quinoxaline.

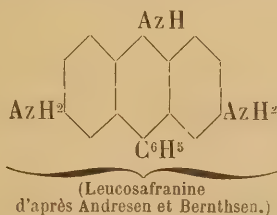
Phényltoluquinoxaline.



On chauffe quelque temps une solution alcoolique de bromoacétophénone avec le diamidotoluène. La réaction terminée, on chasse l'alcool et on précipite par l'eau une masse amorphe jaune qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles presque incolores fusibles à 135°, très solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, etc., peu solubles dans l'eau. La solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge brun; si on l'étend d'eau, la base se précipite de nouveau inaltérée.

III. — Phénazines (1).

Phénazines proprement dites. — On sait que les safranines sont des dérivés diamidés de la phénazine. Toutefois la formule symétrique proposée par Andresen et par Bernthsen pour la phénosafranine doit être légèrement modifiée.



(Leucosafranine d'après Andresen et Bernthsen.)

Cette formule ne permet, en effet, de prévoir qu'un seul dérivé monoalkylé. Or on connaît sûrement deux monoéthylsafranines. La première (2) s'obtient par oxydation d'un mélange d'éthylparaphénylènediamine (1 molécule) et de 2 molécules d'aniline. La deuxième (3) se prépare par oxydation de molécules égales de paraphénylènediamine, d'éthylaniline et d'aniline. Les deux corps sont absolument différents.

Un autre fait vient appuyer le précédent pour montrer l'impossibilité d'une formule symétrique de la safranine.

On sait que les safranines peuvent s'obtenir par oxydation de diamidodiphénylamine et d'une amine primaire. Suivant l'interprétation d'Andresen et de Bernthsen, les deux valences de l'azote de cette amine viendraient se partager entre les deux noyaux de la diphénylamine. On devrait donc toujours, d'après cela, pouvoir obtenir une safranine avec une amine primaire quelconque. Or, Nietzki (4) vient de montrer qu'il n'en est pas ainsi. Il est nécessaire pour qu'il y ait formation de safranine par oxydation de diamidodiphénylamine et d'une amine primaire que celle-ci possède une place libre en ortho par rapport à son AzH^2. Ainsi Nietzki a essayé de préparer des safranines avec une série d'amines primaires, et il est arrivé aux résultats suivants :

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1887, p. 155.
(2) *Journal of the Society of Chemical Industry*, t. 1 (1873), p. 255. — Nölting et Collin, *Berichte*, t. 17, p. 267.
(3) Schweitzer, *Berichte*, t. 19, p. 150.
(4) Nietzki, *Berichte*, t. 19, p. 3163.

$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.3.4)	Safranine.
$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.2.3)	Traces de safranine dues peut-être à des impuretés.
$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.2.4)	Safranine.
$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.2.6)	Pas de safranine.
$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.2.5)	*Idem.*
$C^6H^3.AzH^2.CH^3.CH^3$	(1.3.5)	*Idem.*
$C^6H^2.AzH^2.CH^3.CH^3.CH^3$	(1.2.4.5) (Cumidine solide).	Safranine.
$C^6H^2.AzH^2.CH^3.CH^3.CH^3$	(1.2.4.6) (Mésidine).	Pas de safranine.
$C^6H^2.AzH^2.CH^3.CH^3.CH^3$	(1.3.4.5) (Isocumidine).	*Idem.*

On voit bien par ce tableau qu'aucune des amines ayant les deux positions en ortho par rapport à AzH^2 substituées par CH^3 ne peut donner de safranine.

Pour mettre la formule de la safranine d'accord avec tous ces faits, Witt (1) propose la formule suivante :

AzH² — H H — H H AzH — Az H + H — H H — H H H — AzH² — H — = 2H² + AzH², AzH, Az, AzH²

Leucosafranine.

Le chlorhydrate de phénosafranine aurait pour constitution :

$$AzH^2 - C^6H^3 \begin{matrix} Az \\ | \\ Az \end{matrix} C^6H^4, \quad Cl - Az - C^6H^4.AzH^2.$$

Mais cette dernière formule mériterait confirmation.

Dans tous les cas, celle de la leucobase paraît être aujourd'hui établie avec certitude.

Naphtophénazines. — La théorie permet de prévoir deux naphtophénazines isomères.

Az Az

α-β-naphtophénazine.

Az Az

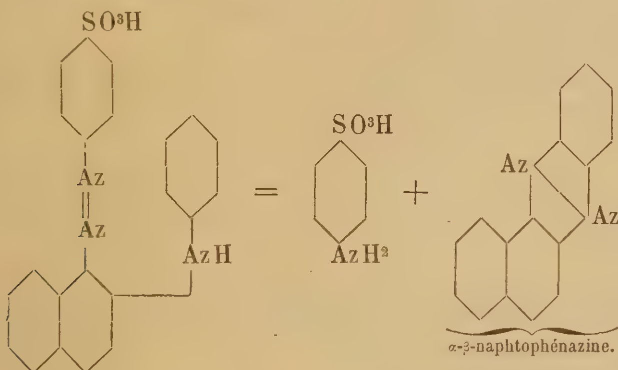
β-β-naphtophénazine.

On ne connaissait, jusqu'ici, aucun de ces deux corps. Witt (2) est arrivé à préparer le premier de trois façons différentes :

(1) Witt, *Berichte*, t. 19 p. 3121.
(2) Witt, *Berichte*, t. 20, p. 571.

1. Si l'on combine la β-naphtylamine avec un dérivé diazoïque, on obtient toujours une combinaison orthoamidoazoïque. Il en est de même avec les β-naphtylamines substituées. Ces combinaisons orthoamidoazoïques jouissent de la propriété d'être décomposées par les acides étendus, à l'ébullition, avec formation d'une azine. Par exemple, on combine la phényl β-naphtylamine avec l'acide diazobenzolsulfoné.

On obtient une belle matière colorante rouge ponceau qui, traitée par l'acide sulfurique étendu et bouillant, se transforme presque quantitativement en acide sulfanilique et en α-β-naphtophénazine :



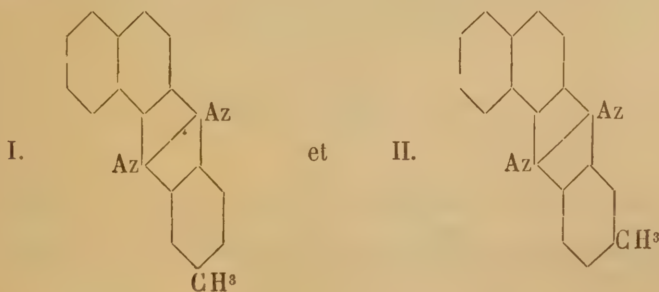
α-β-naphtophénazine.

2. On obtient le même corps en appliquant la méthode d'Hinsberg : on mélange à 0° les solutions acétiques de molécules égales d'orthophénylènediamine et de β-naphtoquinone.

3. Enfin, on peut encore appliquer le procédé déjà employé par Witt pour obtenir la tolunaphtazine. On oxyde par le ferricyanure de potassium, en solution alcaline un mélange de molécules égales d'orthophénylènediamine et de β-naphtol. Le rendement est satisfaisant.

L'α-β-naphtophénazine forme des cristaux jaune citron fusibles à 142°5, très solubles dans la benzine bouillante, peu solubles dans la benzine froide, très peu solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique concentré dissout le corps avec une coloration rouge brun ; si l'on étend la solution, elle devient jaune citron ; si on l'étend davantage, elle se trouble et la base se précipite.

Tolunaphtazines (1). — Il est facile de voir que la théorie indique l'existence de quatre α-β-tolunaphtazines, dont deux dérivent de la métaparacrésilènediamine. Elles ont pour constitution :



La tolunaphtazine I s'obtient facilement par le procédé qui a permis de préparer l'α-β-naphtophénazine : on décompose par un acide étendu, à l'ébullition, la matière

(1) Witt, *Berichte*, t. 20, p. 577.

colorante qu'on obtient en combinant la paracrésyl-β-naphtylamine à l'acide diazobenzolsulfoné.

On peut aussi soumettre à la même réaction le *noir pour laine* (1) de l'*Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* de Berlin (préparé en combinant l'acide diazoazobenzolbisulfoné à la paracrésyl-β-naphtylamine).

La nouvelle α-β-tolunaphtazine (I) fond à 169° et forme avec les acides des sels qui cristallisent bien.

La tolunaphtazine obtenue autrefois par Witt (2) et considérée alors à tort par lui comme une β-β-tolunaphtazine doit posséder la formule II. On l'obtient, en effet, par oxydation au ferricyanure de potassium d'un mélange de β-naphtol et de métaparacrésylènediamine.

Or on a vu plus haut, à propos de la naphtophénazine, que, dans ces conditions, la soudure se faisait en α β et, comme la base obtenue est différente de la précédente, il faut en conclure qu'elle a sûrement pour constitution la formule II.

Cette base fond à 179°5.

Enfin la tolunaphtazine d'Hinsberg (3), obtenue par condensation de métaparacrésylènediamine et de β-naphtoquinone, doit être considérée comme un mélange des deux α-β-tolunaphtazines I et II.

Si, en effet, on verse dans un peu d'alcool parties égales des deux azines, et si on fait bouillir, elles se dissolvent. Par refroidissement, il se dépose des cristaux d'un corps qui est identique avec la tolunaphtazine d'Hinsberg, fusible à 139-142°.

Naphtazines. — D'après la théorie, il doit exister quatre naphtazines. Un seul de ces corps est connu : c'est l'α-β-β-α-naphtazine (naphtase de Laurent) obtenu par condensation de β-naphtoquinone et d'orthonaphtylènediamine.

Japp (4) l'a préparée récemment d'une autre façon. On a vu, au sujet des pyrazines, qu'en chauffant de la benzoïne ou de la phénanthrènequinone avec de l'acétate d'ammoniaque, on obtient de la tétraphényl ou de la tétraphénylènepyrazine. L'application de la méthode à la β-naphtoquinone donne une naphtazine identique à celle de Witt.

Il faut enfin mettre au nombre des naphtazines le rouge de Magdala, obtenu par l'action de l'α-naphtylamine sur l'amidoazonaphtaline. Ce corps représente la safranine de la série de la naphtaline (5). C'est une diamidonaphtylnaphtazine. Sa constitution exacte est encore inconnue.

---

(1) Brevet allemand n° 38425.
(2) Witt, *Berichte*, t. 19, p. 917. — *Moniteur scientifique*, 1887, p. 159.
(3) Hinsberg, *Berichte*, t. 18, p. 1229.
(4) Japp, *Chemical Society*, 1887, p. 98.
(5) Julius, *Berichte*, t. 19, p. 1365.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.

La Photographie appliquée à la production du type d'une famille, d'une tribu ou d'une race, par Arthur BATUT. Brochure in-16 avec 2 planches hors texte.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. BAUDOIN et Ce, 2, rue Christine.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE ET UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier. — IIe PARTIE

Livraison 552 **DÉCEMBRE** **Année 1887**

ENDOSMOSE DE DUTROCHET, ANALYSE OSMOTIQUE OU OSMOSE DE DUBRUNFAUT, DIALYSE DE GRAHAM

Conférence faite par M. H. LEPLAY, à l'assemblée générale de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, le 1er août 1887.

En 1826, Dutrochet découvrait que lorsqu'on met en présence deux liquides de densité différente susceptibles de se mêler, séparés par une membrane poreuse, soit par exemple d'un côté une dissolution de sel marin et de l'autre côté de l'eau ; il s'établit immédiatement à travers la membrane un double courant qu'il a désigné sous le nom de *courant fort* ou *d'endosmose* qui entraîne l'eau dans la dissolution saline, l'autre sous le nom de *courant faible* ou *d'exosmose* qui entraîne la dissolution saline vers l'eau. Dutrochet désigna cet ensemble de phénomènes sous le nom d'*endosmose*, et sous le nom d'*endosmomètre* l'appareil qui lui servit à mesurer l'intensité du courant qu'il désigna sous le nom de *force d'endosmose*.

Pour montrer l'influence et la puissance de l'observation dans les grandes découvertes, il est utile de faire connaître comment Dutrochet, par l'étude de l'accouplement des limaces, fut amené à la connaissance de ces nouveaux phénomènes complètement ignorés jusqu'à lui.

L'organe mâle de la limace contient un petit sac mobile qui, pendant l'accouplement, se remplit d'un liquide épais, visqueux, qui est le *liquide fécondant*.

Ce petit sac pénètre dans l'organe femelle de la limace et y reste lorsque l'accouplement est terminé.

Je dis l'accouplement de la limace et non des limaces, parce que la limace est hermaphrodite.

Si, un peu avant que l'accouplement soit terminé, on tourmente la limace, elle se contracte avec force et rejette au dehors le petit sac qu'elle avait retenu.

« Ce petit sac ressemble à une petite cornue, dit Dutrochet, il est fortement courbé sur lui-même, et plus gros à son extrémité fermée. Il a environ quinze millimètres de longueur, son diamètre est de trois millimètres à son extrémité renflée et un peu plus d'un millimètre à l'autre extrémité. Ayant placé un de ces petits sacs dans l'eau, je fus surpris, une demi-heure après, de trouver ce petit sac en grande partie vide de liquide épais, qui avait été remplacé par l'eau et cela dans son fond seulement, le col de cette sorte de petite cornue contenait seul encore de la matière épaisse qui, chassée de l'inté-

rieur de cette petite cornue par l'ouverture de cette extrémité, s'était répandue dans l'eau. Bientôt je vis le reste de cette pâte s'évacuer de même, en sorte que le petit sac, sans avoir rien perdu de ses dimensions, se trouva vide du liquide épais, et rempli d'eau. Cette expulsion était bien évidemment l'effet d'une impulsion opérée par une force *à tergo*. La pâte était sortie avec effort par le col de la petite cornue qu'elle remplissait exactement, en sorte que ce n'était certainement point par ce col que s'était introduite l'eau qui avait remplacé la pâte à mesure qu'elle sortait. Cette eau accumulée de plus en plus dans le fond du petit sac, était bien évidemment l'agent mécanique de la pression qui déterminait la pâte à sortir par son ouverture; aussi ce sac était-il distendu par l'eau.

« Lorsque le petit sac, presque entièrement rempli d'eau, n'eut plus qu'une dernière portion de pâte à expulser, je fus témoin d'un phénomène qui ne me laissa aucun doute sur la cause de cette expulsion. Cette dernière portion de pâte étant sortie, fut suivie par un courant d'eau que l'on distinguait à la répulsion qu'il exerçait sur les corps légers qui flottaient dans le liquide et qui cessa bientôt. Je me hâtai de répéter cette observation avec le second des petits sacs que je possédais, en employant toutes les précautions possibles, pour éviter les causes d'erreur et j'obtins exactement les mêmes résultats.

« Ces observations prouvent que l'eau introduite dans les vessies organiques, à travers leurs parois et accumulée de plus en plus dans leur intérieur, y devient un agent mécanique d'impulsion qui produit l'expulsion, hors de ces petites vessies, des substances qu'elles contenaient auparavant. La cause de ce phénomène nous échappe ici, mais nous apercevons une condition qui paraît nécessaire pour sa production : nous avons vu que l'introduction continuelle de l'eau dans les petits sacs spermatiques de la limace, n'a lieu que tant qu'il existe un reste de matière épaisse dans ces petits sacs. Lorsque toute cette substance a été expulsée, nous avons vu qu'il sortait par l'ouverture de ces sacs un courant d'eau qui s'est complètement affaibli et qui enfin a cessé de se montrer. Ainsi, l'introduction violente de l'eau au travers des parois de la cavité organique a cessé, lorsque cette cavité délivrée du corps dense qu'elle renfermait, n'a plus contenu que de l'eau. La présence d'un corps plus dense que l'eau dans les petites vessies organiques est donc une condition nécessaire pour y déterminer au travers de leurs parois, l'introduction de l'eau qui les baigne extérieurement. »

Cette observation si singulière, si bien faite et si complète, mettait Dutrochet en possession de l'invention de l'endosmose. Il prit divers membranes animales, des cæcum, des vessies, des intestins de différents animaux, les remplit de dissolution dans l'eau de diverses substances, les plongea dans l'eau ; et le même fait se produisit, c'est-à-dire la pénétration de l'eau à travers la membrane animale dans le liquide le plus dense.

Il remarqua qu'une dissolution de gomme colorée en bleu renfermée dans un intestin fermé avec une ligature, plongé dans l'eau, se gonflait fortement par l'introduction de l'eau dans la dissolution de gomme et qu'en même temps l'eau dans laquelle il était plongé, se colorait en bleu. Il reconnut ainsi la présence simultanée de deux courants, à travers la membrane, l'un de l'eau vers le liquide le plus dense, et l'autre du liquide le plus dense vers l'eau.

Voyant le volume du liquide dense augmenter, il eut l'idée d'adapter à un cæcum de poulet rempli d'une dissolution de gomme, un tube de verre rendu étanche par une ligature ; en plongeant ce secum dans l'eau, il vit le liquide contenu dans le cæcum, s'élever successivement dans le tube pendant toute la durée de l'expérience.

« Quoique j'eusse soupçonné ce résultat, dit Dutrochet, sa vue me causa une des plus agréables surprises qu'il soit possible d'éprouver. Je découvrais une cause d'impulsion dont on ne soupçonnait pas même l'existence et dont les applications à la physiologie, se présentaient rapidement à mon esprit. Je répétai un grand nombre de fois cette curieuse expérience, avec diverses longueurs de tubes que je portai jusqu'à six décimètres avec divers liquides denses et j'obtins constamment ce même résultat que je ne me lassais pas de regarder avec étonnement. »

Cette expérience conduisit Dutrochet à la construction d'un appareil qu'il désigna sous le nom d'endosmomètre (voir *fig.* 1).

« Cet appareil, dit Dutrochet, se compose d'un tube de verre *d e*, et d'une partie évasée mobile, laquelle offre en bas une ouverture *a b* qui est fermée avec un morceau de vessie fixé par une forte ligature dans la gorge circulaire *i i*. Cette partie évasée est ce que je nomme le réservoir de l'endosmomètre, c'est dans le réservoir que je place l'un des deux liquides hétérogènes, et c'est ordinairement le plus dense ; ce réservoir se détache à volonté du tube, et l'on réunit ces deux pièces au moyen d'un bouchon de liège *c*, traversé par l'extrémité du tube, bouchon qui s'adapte au réservoir inférieur comme à une bouteille. Après avoir rempli le réservoir avec l'un des deux liquides hétérogènes, je le fixe au tube, lequel est attaché sur une planchette graduée *p p*. Il ne reste plus qu'à plonger le réservoir dans un vase rempli par le second des liquides hétérogènes, au-dessus duquel le tube s'élève verticalement. Dans certaines expériences, je fixe au-dessous de la vessie, une plaque métallique percée d'une multitude de trous. Cette plaque soutient la membrane et l'empêche de se déprimer sous le poids du liquide contenu dans le tube de l'instrument. On sent que si l'on ne prenait pas cette précaution, la dépression de la membranne s'opérerait en raison de la hauteur du liquide intérieur; cette dépression logerait une certaine quantité de ce liquide qui doit monter dans le tube. »

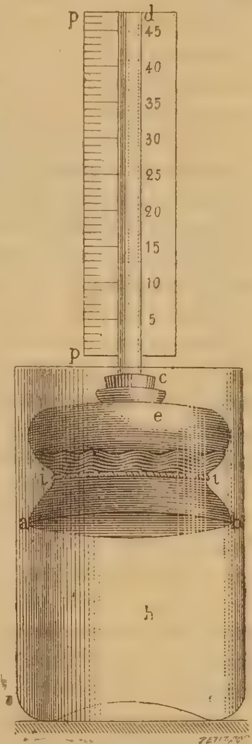


Fig. 1.

Dutrochet fit de nombreuses expériences avec son endosmomètre, sur des dissolutions salines et des dissolutions de matières végétales. Il reconnut que les membranes végétales jouissaient de la même propriété d'endosmose et d'exosmose que les membranes animales, qui toutes se comportèrent de la même manière dans l'endosmomètre.

« Des deux courants antagonistes et inégaux d'endosmose et d'exosmose, écrit Dutrochet, le premier est, comme on le voit, le seul qui se manifeste par un effet dynamique, lui seul est susceptible d'opérer une impulsion. Cet effet dynamique est le résultat de son excès sur le courant d'exosmose ; c'est par cet excès seulement qu'il agit mécaniquement. Le courant d'exosmose n'offre à l'observation que des effets de mixtion que le courant d'endosmose offre lui-même. Ainsi, en se bornant comme je le fais ici, à l'effet dynamique, l'endosmose seule doit fixer l'attention ; l'exosmose peut, jusqu'à un certain point, être négligée. »

Pour arriver à mesurer, d'une manière plus exacte, le courant d'endosmose ou ce qu'il appelle la force d'endosmose, Dutrochet construisit un autre endosmomètre, dans lequel le courant d'endosmose était mesuré par une colonne de mercure.

« J'ai fait construire, dit Dutrochet, pour mesurer la force d'endosmose, un appareil à peu près semblable à celui dont Hales et après lui, MM. Mirbel et Chevreul, se sont servis pour mesurer la force ascensionnelle de la sève de la vigne (1) ».

On peut déterminer de deux manières, ajoute Dutrochet, la quantité comparative de l'endosmose produite par deux liquides mis successivement dans le même endosmomètre :

« 1° En observant le nombre de degrés dont le liquide s'élève dans le tube de l'endosmomètre pendant un temps déterminé. Les expériences faites successivement avec

(1) Voir, pour la description de cet appareil, l'ouvrage de Dutrochet, ayant pour titre : *Mémoire pour servir à l'étude anatomique et physiologique des végétaux*, t. 1er, 1837, ainsi que pour toutes les citations de Dutrochet, contenues dans cette étude.

chacun des deux liquides étant d'égale durée, l'endosmose opérée par chacun de ces deux liquides est en raison directe du nombre de degrés parcourus par ces liquides dans le tube de l'endosmomètre. C'est le liquide dont l'ascension est la plus considérable dans le même temps qui a le plus de pouvoir d'endosmose;

« 2° En observant le temps que le liquide ascendant dans le tube d'endosmose met à parcourir un degré déterminé dans les expériences faites successivement avec chacun des deux liquides; alors l'endosmose opérée par chacun de ces deux liquides est en raison inverse des temps; c'est le liquide qui dans sa marche ascendante parvient dans le moins de temps au degré fixé, qui a le plus de pouvoir d'endosmose. »

Dutrochet conclut de ses nombreuses expériences que le sucre est de toutes les substances végétales, celle qui, dissoute dans l'eau, possède le plus de pouvoir d'endosmose.

Ainsi une simple observation faite pendant l'accouplement de la limace avait conduit Dutrochet à la découverte d'un ordre de phénomènes nouveaux d'endosmose et d'exosmose complètement ignorés jusqu'à lui, susceptibles de jeter de nouvelles lumières dans l'étude des questions de physiologie animale et végétale.

Nous allons examiner maintenant comment, vingt-huit années plus tard, c'est-à-dire en 1854, une simple expérience faite sur la mélasse de fabrique de sucre de betteraves dans l'endosmomètre de Dutrochet, conduisit Dubrunfaut à l'observation d'un ordre de phénomènes nouveaux et à la création d'une nouvelle branche de l'industrie du sucre. *L'extraction du sucre des mélasses par l'osmose.*

Après avoir laissé séjourner la mélasse dans l'endosmomètre plongé dans l'eau pendant un certain temps, Dubrunfaut reconnut par l'analyse chimique du produit en osmose et du produit en exosmose qu'il s'était opéré dans les composants de la mélasse une véritable analyse, que certains principes entrant dans sa composition, surtout les sels de potasse à acides inorganiques et organiques passaient avec plus de vitesse à travers la membrane et se retrouvaient dans les eaux d'exosmose; tandis que le sucre contenu dans la mélasse restait dans le liquide d'endosmose sous un plus grand état de pureté, mais plus dilué par l'entrée de l'eau par le courant d'endosmose.

Dubrunfaut reconnut que ce liquide ramené au point de cuite avait recouvré la propriété qu'il n'avait pas avant d'être soumis à cette opération, de donner du sucre par cristallisation.

Dubrunfaut fit de nombreuses expériences sur des dissolutions dans l'eau, d'un mélange de différents sels, et il reçonnut que la même analyse se produisait sur les sels comme il l'avait observé pour la mélasse; que certains sels passaient plus vite les uns que les autres à travers la membrane, et qu'il était possible d'arriver ainsi à les séparer. Il constata en outre que cette analyse s'effectuait entre les différents sels dans le même ordre que l'analyse par *diffusion* que Graham avait fait connaître en 1849, au moyen de *sa cellule de diffusion*, mais d'une manière beaucoup plus parfaite, en ce sens que dans l'analyse par diffusion de Graham, le liquide le plus dense se trouve au fond de la couche d'eau, tandis que dans l'endosmomètre de Dutrochet, la couche du liquide le plus dense se trouve à la partie supérieure de l'eau maintenue dans cette position pendant toute la durée de l'expérience par l'interposition de la membrane.

Dubrunfaut désigna l'ordre de phénomènes qu'il avait observé sous le nom d'*analyse osmotique* ou par le nom plus court d'*osmose*.

Les phénomènes qui s'accomplissent dans l'analyse osmotique ou dans l'osmose découverts par Dubrunfaut obéissent donc aux mêmes lois que l'analyse par diffusion découverte par Graham en 1849.

Cette similitude de phénomènes observée par Dubrunfaut, réalisée dans des conditions si différentes, était de nature à jeter un jour nouveau sur la force qui préside aux *actions moléculaires* qui se produisent dans l'endosmose et dans l'osmose et que les physiciens avaient attribuée jusque-là à diverses causes tout à fait étrangères à la diffusion.

Mais comment transformer l'endosmomètre de Dutrochet en un appareil industriel permettant d'opérer sur plusieurs milliers de kilogrammes de mélasse par jour?

Le problème à résoudre fut long et difficile, et ce n'est que neuf années plus tard que Dubrunfaut, après de longs et coûteux essais dans lesquels il fut secondé par un de ses élèves, M. Mehay, ingénieur civil, arriva à imaginer un appareil à grande surface de membrane active d'environ 40 mètres carrés devant fonctionner de continu de jour et de nuit, qu'il désigna sous le nom d'osmogène — connu aujourd'hui de tout le monde sucrier.

Dubrunfaut adopta pour membrane osmosante le papier parchemin que Figuier et Poumarède avaient découvert quelques années auparavant, et désigné sous le nom de *parchemin végétal.*

Et voilà comment, par l'admirable et irrésistible puissance de la méthode expérimentale introduite dans la science et dans l'industrie, le petit sac de la limace de quelques millimètres de surface endosmotique s'est transformé en une surface active de papier parchemin que l'on peut estimer pour toute la fabrication du sucre en fonction journalière d'osmose très approximativement à 200,000 *mètres carrés, soit une surface égale à* 20 *hectares.*

Une année avant l'époque où Dubrunfaut commença à répandre son osmogène dans la fabrication, c'est-à-dire en 1862, Graham fit connaître un ordre de phénomènes basés sur les mêmes principes que l'endosmose de Dutrochet et l'osmose de Dubrunfaut. En plaçant dans un appareil semblable à l'endosmomètre de Dutrochet un mélange dissous dans l'eau d'un produit cristallisable et d'un produit incristallisable, Graham reconnut que le produit cristallisable passait seul à travers la membrane; se basant sur cette propriété, il divisa tous les produits en deux classes : les *cristalloïdes* et les *colloïdes.*

Il désigna cette opération sous le nom de *dialyse*, et l'appareil à l'aide duquel il la pratiquait sous le nom de dyaliseur (voir *fig.* 2).

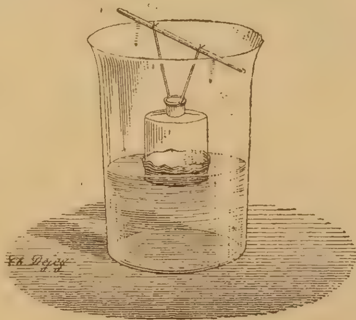


Fig. 2.

La dialyse de Graham fit une grande sensation dans la science; la division de tous les corps en deux grandes classes, les cristalloïdes et les colloïdes, séduisit les chimistes; l'application qu'en fit Graham à l'isolement des poisons dans les recherches de toxicologie contribua puissamment à fixer l'attention; son expérience de dialyse sur des membranes animales, estomacs, intestins contenant de l'acide arsénieux et desquelles cet acide fut extrait à peu près complètement par son dialyseur, fut un grand succès.

On appliqua également la dialyse à la préparation de diverses combinaisons chimiques, qui d'insolubles deviennent solubles, en prenant l'état de colloïde, telles que le peroxyde de fer, l'alumine, le ferrocyanure de fer, l'oxyde de chrome, l'acide stannique.

Le dialyseur que l'on emploie à cet usage est reproduit à la figure 3. — Il se compose du vase A (terrine), dans lequel on place le tamis B dont le tissu a été remplacé par une feuille de papier parchemin (1).

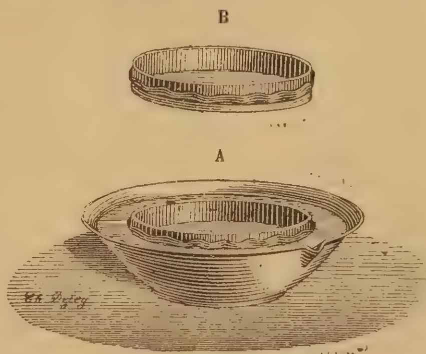


Fig. 3.

L'osmose et l'osmogène Dubrunfaut, arrivant dans la fabrication du sucre une année après, furent généralement confondus avec la dialyse et le dialyseur Graham. On considéra même la découverte de l'osmose de Dubrunfaut comme dérivant directement de la dialyse; Graham le crut lui-même. Il s'ensuivit une

(1) *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de Ad. Wurtz, p. 1145.

discussion très vive devant l'Académie des sciences entre Dubrunfaut et Graham, dans laquelle Dubrunfaut établit victorieusement que sa découverte de l'osmose remonte à 1854, qu'elle a fait le sujet d'un brevet d'invention et d'une communication à l'Académie des sciences dans cette même année 1854. Il établit également que l'analyse osmotique différait essentiellement de la dialyse, et que si la dialyse était appliquée à la mélasse en vue d'extraire le sucre, elle ne donnerait aucun résultat industriel.

Malgré cette discussion qui avait lieu en 1864, malgré les publications de Dubrunfaut, la confusion entre l'osmose et la dialyse n'a pas cessé d'exister parmi les savants; elle s'est également perpétuée dans l'industrie du sucre, au moins dans certains pays.

Cette confusion a été la cause, dans les premières années de l'application de l'osmose dans la fabrication du sucre de betteraves, de malentendus, d'erreurs, de fausses interprétations qui ont conduit à des insuccès industriels qui ont contribué à retarder l'application de l'osmose; on a fait de la dialyse au lieu de faire de l'osmose, et l'on en a conclu que l'osmose appliquée à l'extraction du sucre des mélasses n'avait aucune valeur ni scientifique ni industrielle.

C'est ainsi que, dans une réunion des fabricants de sucre du Zolwerein allemand, les 9 et 10 mai 1868, c'est-à-dire plusieurs années après l'application de l'osmose dans la fabrication du sucre en France, on a pu insérer dans le procès-verbal d'une séance de l'assemblée les lignes suivantes :

« On se prononce de plusieurs côtés contre ce procédé, les essais faits avec son application n'ayant fourni aucun avantage réel, ainsi qu'on aurait dû s'y attendre d'après la nature des substances en question (mélasse). *On sait réellement que Graham démontre que le sucre forme, pour ainsi dire, la transition des substances osmosantes ou cristalloïdes aux substances non osmosantes ou colloïdes. Il n'y a donc aucune cause théorique ni pratique de poursuivre ultérieurement ces expériences.* »

Tel était en 1868 le langage et l'opinion des chimistes et des fabricants de sucre allemands, représentés par un de leurs plus célèbres docteurs en chimie, sur l'osmose et l'osmogène Dubrunfaut, et il a fallu au moins dix années à la fabrication du sucre allemande pour revenir à des idées plus saines, ouvrir les yeux sur la pratique et les avantages de l'osmose et de l'osmogène Dubrunfaut, et entrer résolument dans l'application de l'osmose, dont le succès en Belgique et surtout en France les avait devancés de près de dix années.

La confusion entre l'osmose et la dialyse n'a pas encore disparu non plus parmi les savants. J'en citerai deux exemples.

En 1874, lors de la réunion, à Lille, du congrès de l'association scientifique pour l'avancement des sciences, je fus témoin involontaire de la conversation de deux savants, membres de la société, qui, la veille, étaient allés visiter la sucrerie de M. Fiévet, à Magny, près Douai, où dix osmogènes Dubrunfaut étaient en activité. L'un d'eux dit : C'est de la dialyse de Graham; les cristalloïdes, tels que le nitrate de potasse et le chlorure de potassium passent à travers le papier-parchemin, les colloïdes restent. — Non, repris-je avec force, c'est de l'analyse osmotique de Dubrunfaut; les principes les plus diffusibles passent plus vite; les moins diffusibles, parmi lesquels se trouve le sucre, restent.

Mon exclamation, peut-être un peu trop brusque, mit fin à leur conversation et à la mienne sans que j'aie connu le nom de mes interlocuteurs.

En 1882, rencontrant un savant mieux au courant de ce qui se passe à l'Académie des sciences que dans l'industrie du sucre : « Que faites-vous, me dit-il, depuis la mort de Dubrunfaut? — Je répands son procédé d'osmose dans la fabrication du sucre. — Ah, oui! la dialyse, dit-il. »

Enfin, si de nos jours on ne confond pas, dans la fabrication du sucre en France, l'osmose avec la dialyse, les rapports récents que j'ai avec des chimistes et des fabricants de sucre allemands me confirment tous les jours que l'on emploie encore le plus souvent le mot dialyse pour désigner l'osmose.

Cependant, ces deux opérations diffèrent essentiellement dans leur principe, dans

leur but, dans leurs moyens et dans leurs résultats, comme nous allons l'établir expérimentalement.

Les nombreux échantillons de mélasses qui me sont journellement envoyés en vue de l'application de l'osmose, la diversité de leur composition, la multiplicité des expériences de laboratoire nécessaires pour déterminer les meilleures conditions économiques à réaliser dans l'application de l'osmose selon la composition de chaque mélasse, enfin la nécessité de donner à ces expériences un plus grand degré de précision, m'ont fait reconnaître que les appareils de laboratoire employés pour étudier ces phénomènes, soit l'endosmomètre de Dutrochet, l'osmogène de Dubrunfaut, le dialyseur de Graham, se prêtaient mal aux exigences de rapidité et d'exactitude que demandent ces expériences, et je reconnus indispensable de rechercher la construction d'un appareil de laboratoire qui répondît mieux à ces exigences.

I. — *Appareil de laboratoire pouvant faire fonction d'endosmomètre, d'osmomètre et de dialyseur.*

Cet appareil, représenté figure 4, se compose de deux disques creux en cuivre étamé AA, de même grandeur et de même contenance, ayant une épaisseur en creux d'environ 3 centimètres de profondeur; ces deux disques sont garnis, à leur rebord extérieur, de deux brides munies de boulons qui permettent de les réunir et de les rendre étanches.

On place entre ces deux brides la membrane ou le papier parchemin qui doit être utilisé dans l'expérience, et l'on serre les boulons de telle sorte que lorsque cet appareil est ainsi monté, il se trouve divisé en deux compartiments égaux séparés entre eux par la membrane ou la feuille de papier parchemin qui se trouve maintenue dans une position verticale entre deux grilles métalliques emboîtées dans une portée ménagée dans chaque compartiment.

La partie supérieure de chaque disque contient une tubulure BB dans laquelle se fixe, à l'aide d'un bouchon ou d'un écrou et d'une bague de caoutchouc, de manière à le rendre étanche, un tube en verre CC gradué en demi-centimètres cubes, présentant 200 divisions ou degrés sur une hauteur d'environ 40 centimètres.

A la partie inférieure de chaque compartiment se trouve un petit robinet droit DD', qui permet de vider à volonté le liquide contenu dans chaque disque sans démonter l'appareil.

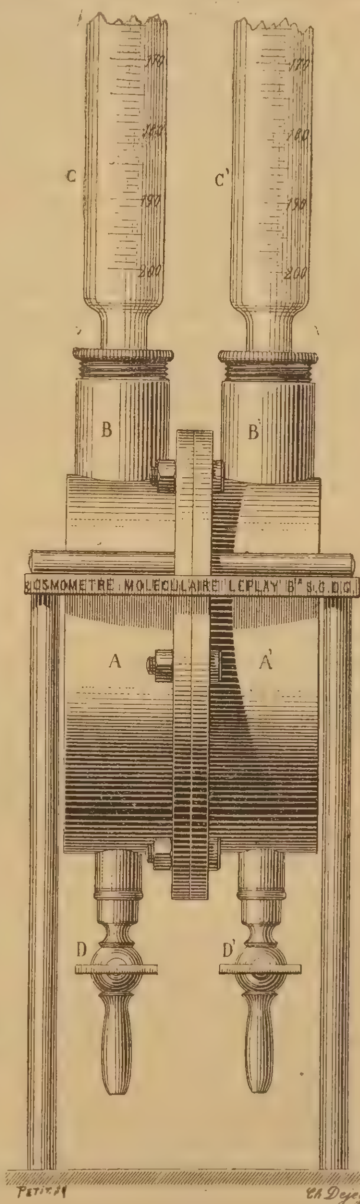


Fig. 4.

Cet appareil présente à peu près la position de deux cadres de l'osmogène Dubrunfaut, dans lesquels la feuille de papier parchemin occupe une disposition verticale, et, par conséquent, dans les meilleures conditions pour étudier ce qui se passe dans la pratique industrielle de l'osmose.

Je l'ai désigné sous le nom d'*osmomètre.*

Nous avons dit que cet osmomètre pouvait servir à l'étude des phénomènes d'endos-

mose de Dutrochet, des phénomènes d'osmose de Dubrunfaut, et des phénomènes de dialyse de Graham.

Nous allons donner un exemple dans cet appareil de chacun de ces procédés.

II.—*Application de l'osmomètre à l'étude des phénomènes d'endosmose de Dutrochet.*

Lorsqu'on remplit avec de l'eau distillée l'un ou l'autre des deux compartiments de l'osmomètre garni de sa feuille de papier-parchemin, soit par exemple le compartiment de droite, on remarque que, quelle que soit la durée de l'expérience, il ne passe pas d'eau à travers le papier-parchemin dans le compartiment de gauche; il faut en conclure que le papier-parchemin n'est pas perméable à l'eau.

Si, au lieu de remplir le compartiment de droite avec de l'eau, on le remplit avec une dissolution de sucre dans l'eau, on remarque également que, quelle que soit la durée de l'expérience, il ne passe aucune trace de dissolution sucrée dans le compartiment de gauche; il faut en conclure que le papier-parchemin n'est perméable ni à l'eau, ni à la dissolution sucrée.

Si, après avoir rempli le compartiment de droite avec la dissolution sucrée, on remplit le compartiment de gauche avec de l'eau distillée, de manière que les deux liquides se trouvent au même niveau, soit la dissolution de sucre dans le tube de droite vis-à-vis le trait qui indique 100, et l'eau dans le tube de gauche également jusqu'à 100, il s'établit immédiatement le courant d'endosmose de Dutrochet, le volume du liquide sucré augmente dans le tube de droite et le volume de l'eau baisse dans le tube de gauche.

Cette augmentation de volume continue sans interruption et arrive, après un certain temps, jusqu'à la partie supérieure du tube de droite, c'est-à-dire jusqu'au trait marquant zéro; en même temps, le niveau de l'eau dans le tube de gauche s'abaisse dans la même proportion.

Lorsque l'expérience est arrivée à ce point, si l'on vide séparément les deux compartiments pour examiner les deux liquides, on remarque que la dissolution sucrée du compartiment de droite, qui marquait 30° Baumé au début de l'expérience, ne marque plus que 27° Baumé, et que l'eau contenue dans le compartiment de gauche qui marquait 0°, au début de l'expérience, se trouve à 0° 8/10.

Cette expérience établit qu'il s'est produit le double courant de Dutrochet, le courant fort ou d'endosmose de l'eau vers la dissolution sucrée plus dense que l'eau, et le courant faible ou d'exosmose qui a fait passer une certaine quantité de sucre dans l'eau d'exosmose.

Si l'on superpose le tube de droite d'un nouveau tube de verre gradué de 2 et même de 3 mètres de hauteur, bien fixé sur le tube qui existe déjà, de manière à rendre le joint étanche, et si l'on remet les deux liquides en expérience dans chacun de leurs compartiments, en ayant soin de compléter avec de l'eau distillée le volume du liquide nécessaire pour remplir le tube de gauche jusqu'au zéro placé à la partie supérieure de ce tube, on verra de nouveau la dissolution sucrée s'élever dans le tube de droite et l'eau s'abaisser dans le tube de gauche et arriver après un certain temps à la base de ce tube.

Si l'on a soin de remplir de nouveau d'eau distillée le tube de gauche, le liquide sucré continuera de monter dans le tube de droite, et il arrivera un moment, si l'expérience a été continuée pendant un temps suffisant, où le niveau des deux liquides restera stationnaire, quoique présentant un niveau différent de plus de 3 mètres.

Quelle est donc la force qui fait monter le liquide le plus dense au-dessus du niveau du liquide le moins dense, et qui le maintient en cet état lorsque l'ascension est arrêtée? Il semblerait que si ces phénomènes étaient régis par les lois de la pesanteur, le contraire devrait se produire.

Dutrochet l'a désignée sous le nom de *force d'endosmose.*

En soumettant diverses dissolutions salines et autres à la même expérience, dans son endosmomètre, il a reconnu qu'elles ne s'arrêtaient pas toutes au même niveau, et il a cherché à mesurer ainsi la force d'endosmose des diverses substances qu'il a expérimentées.

Mais ce n'est là qu'une donnée relative, comme Dutrochet l'a reconnu lui-même, car l'élévation du liquide sucré dans le tube de droite est liée au volume de l'eau qui a pénétré dans la dissolution sucrée et au diamètre du tube gradué dans lequel le niveau de la dissolution s'est élevé et qui doit servir de mesure.

Si, lorsque le niveau des deux liquides reste immobile, on examine séparément les liquides contenus dans chaque compartiment de l'osmomètre, on reconnaît qu'ils se trouvent à la même densité et que l'ascension du liquide dans le tube de droite ne s'est arrêtée que lorsque les liquides des deux compartiments se trouvaient à la même densité et contenaient la même quantité de sucre.

L'expérience arrivée à ce point peut être continuée. Ainsi, si l'on vide le compartiment de gauche et qu'on remplace le liquide qu'il contient par de l'eau distillée en le remplissant jusqu'au zéro placé à la partie supérieure du tube de gauche, le liquide sucré contenu dans le tube de droite continuera de monter jusqu'à ce que les deux liquides soient arrivés comme dans la première phase de l'expérience à égalité de densité et de composition.

L'expérience arrivée à cette deuxième phase peut encore être continuée, si l'on remplace de nouveau le liquide du compartiment de gauche par de l'eau distillée et si l'on augmente la densité du liquide sucré contenu dans le compartiment de droite en y faisant dissoudre de nouveau du sucre, ce qu'il est possible de faire sans arrêter l'expérience, en faisant tomber du sucre en poudre à la partie supérieure du tube de droite; le courant d'endosmose se rétablit immédiatement, le niveau du liquide continue de s'élever dans le tube de droite et ne s'arrêtera de nouveau que lorsque l'équilibre de densité et de composition entre les deux liquides sera rétabli, comme cela a eu lieu dans les deux premières phases de l'expérience.

Une expérience faite dans ces mêmes conditions nous a permis de surélever le niveau du liquide sucré jusqu'à 10 mètres de hauteur.

Mais si l'on continue l'expérience, il arrive un moment où le niveau du liquide dans le tube de droite ne change plus, malgré la différence de densité et de composition entre les deux liquides; alors l'équilibre s'établit par filtration, c'est-à-dire que sous l'influence de la pression exercée par la colonne de liquide contenue dans le tube de droite, le courant d'endosmose est paralysé, et que le papier parchemin devient perméable au liquide le plus dense.

Si, lorsque l'expérience est arrivée à ce point d'équilibre entre les deux liquides, on l'abandonne à elle-même, on remarque que le niveau du liquide sucré contenu dans le compartiment de droite reste constant.

En présence de cette permanence de la différence de niveau entre les deux liquides qui a beaucoup occupé Dutrochet, et après lui divers savants, et qui constitue une des particularités de sa grande découverte, on peut se demander pourquoi, la pesanteur spécifique des deux liquides étant la même, ces deux liquides ne se mettraient-ils pas de niveau dans les deux tubes?

Dubrunfaut en a donné l'explication par l'imperméabilité de la membrane, c'est-à-dire qu'il se produit alors le même fait que si un seul côté de la membrane était en contact avec le liquide, comme dans l'expérience que nous avons citée au début de ce paragraphe sur chacun de ces liquides placés isolément dans l'osmomètre, et l'on peut en avoir la démonstration expérimentale en vidant le compartiment de gauche; on verra que l'expérience, abandonnée à elle-même, ne laissera écouler aucune trace de liquide du compartiment de droite dans le compartiment de gauche.

Nous avons arrêté l'expérience à la fin de la troisième phase, c'est-à-dire lorsque les deux liquides étaient arrivés à la même densité avec une différence de niveau entre les deux liquides de 10 mètres de hauteur. Si l'on augmente de nouveau la densité du

liquide dans le compartiment de droite en y dissolvant du sucre, le niveau s'élève de nouveau; mais il est un point où il s'arrête, quoique l'équilibre de densité et de composition entre les deux liquides ne soit pas établi.

Quelle est la cause de cet arrêt?

L'examen successif des liquides en fournit l'explication; en continuant l'expérience, quoique le niveau reste constant, on remarque que la densité et la richesse en sucre du liquide de gauche continue d'augmenter sans que le volume des liquides change sensiblement, c'est-à-dire que les deux courants d'endosmose et d'exosmose s'équilibrent entre eux; le courant fort de gauche à droite ne se trouve pas annulé, mais réduit par la pesanteur de la colonne de liquide sucré, et le courant faible de droite à gauche se trouve augmenté par la pesanteur de ladite colonne.

Il résulte de cette expérience la démonstration expérimentale que :

Deux liquides de densité différente pouvant se mêler séparés par une feuille de papier-parchemin tendent à se mettre en équilibre de densité et de composition chimique malgré l'imperméabilité du papier-parchemin pour l'un et l'autre liquides employés isolément.

La force d'endosmose de Dutrochet est subordonnée à l'équilibre de densité entre deux liquides de densité différente déterminée par la force de diffusion.

L'imperméabilité du papier-parchemin pour les liquides de même densité et de même composition est la cause qui maintient le liquide d'endosmose à un niveau supérieur.

L'ascension du liquide le plus dense peut être arrêtée lorsque le niveau de ce liquide est arrivé à une certaine hauteur, quoique l'équilibre de densité entre les deux liquides ne soit pas réalisé, et cependant, dans ces conditions, la force de diffusion continue et l'équilibre de densité finit par s'établir.

La cause de cet arrêt s'explique par l'équilibre qui s'établit entre le poids de la colonne de liquide et le courant d'endosmose sans empêcher la force de diffusion; alors les courants d'endosmose et d'exosmose s'équilibrent entre eux.

III. — *Application de l'osmomètre à l'étude des phénomènes d'osmose ou d'analyse osmotique de Dubrunfaut.*

On a vu que l'ordre de phénomènes d'endosmose de Dutrochet est basé sur la tendance des liquides de densité différente à se mettre en équilibre de densité.

L'osmose ou l'analyse osmotique de Dubrunfaut est basée sur un principe tout à fait contraire; au lieu de chercher à réaliser l'équilibre de densité entre les deux liquides, Dubrunfaut opère de manière à empêcher l'équilibre de se produire.

Dans toutes ses expériences d'endosmose, Dutrochet a toujours opéré sur des dissolutions ne contenant qu'un seul principe dissous; Dubrunfaut, au contraire, opère sur des dissolutions contenant plusieurs principes, parmi lesquels il en est qu'il veut conserver et d'autres qu'il veut éliminer.

Dubrunfaut a reconnu que si l'on place dans l'endosmomètre de Dutrochet ou dans tout appareil analogue plongé dans l'eau une dissolution de sucre pur, dans laquelle on a dissous plusieurs sels, tels que du nitrate de potasse, du chlorure de potassium, de l'acétate de potasse et d'autres principes analogues, tous ces principes ne passent pas avec la même vitesse à travers la membrane ou le papier-parchemin, et il met à profit l'inégalité de cette vitesse pour produire une véritable analyse, c'est-à-dire la séparation des produits qu'il a reconnus être nuisibles de ceux qu'il a reconnus plus utiles. C'est ainsi qu'il est parvenu à éliminer de la mélasse des sels qui empêchaient la cristallisation du sucre et à régénérer pour ainsi dire le sucre dans sa cristallisation.

Dans l'osmose et l'osmogène Dubrunfaut, les mêmes faits de courant fort ou d'endosmose, de courant faible ou d'exosmose, se passent exactement comme dans l'endosmomètre de Dutrochet; seulement, l'opération doit être conduite de manière à éviter à

tout prix l'équilibre de densité et de composition chimique entre le liquide d'endosmose et le liquide d'exosmose.

La préoccupation dominante chez Dutrochet est l'étude du liquide en osmose; la préoccupation dominante chez Dubrunfaut est l'étude chimique du liquide en exosmose, car c'est de sa composition que doit dépendre le succès industriel de l'osmose.

Cette composition des eaux d'exosmose étant subordonnée à la vitesse de passage de chacun des composants de la mélasse à travers le papier-parchemin, la mesure de cette vitesse devient une nécessité dans l'application industrielle de l'osmose.

L'osmomètre étant essentiellement destiné à mesurer cette vitesse devient un instrument indispensable dans cette étude.

Nous donnerons dans la suite de ce travail de nombreux exemples des services que peut rendre l'osmomètre dans l'étude de l'application industrielle de l'osmose dans le travail des sucres.

IV. — *Application de l'osmomètre à l'étude des phénomènes de dialyse, de Graham.*

Nous avons dit précédemment que la dialyse, que l'on confond trop souvent avec l'osmose, en différait essentiellement dans ses principes et dans ses résultats.

En effet, on vient de voir que l'osmose avait pour fonction principale de s'opposer à l'équilibre entre les deux liquides en osmose et en exosmose; la dialyse, au contraire, est basée sur la réalisation de l'équilibre, sinon de densité, au moins de composition chimique.

Si l'on met un principe colloïde contenant un principe cristalloïde dans le dialyseur de Graham, qui n'est que l'endosmomètre de Dutrochet, plongé dans l'eau, le cristalloïde seul passe à travers le papier-parchemin; lorsque l'équilibre de composition sera établi entre les deux liquides, l'un contenu dans le dialyseur et l'autre dans lequel le dialyseur est plongé, si les volumes de ces deux liquides sont égaux, la moitié du principe cristalloïde aura passé dans le liquide extérieur; si ce second volume est dix fois plus grand que le liquide contenu dans le dialyseur, l'équilibre s'établira de la même manière après un temps suffisant, mais alors les 9/10 du principe cristalloïde auront passé dans le liquide extérieur, et il n'en restera plus que 1/10 dans le liquide du dialyseur — qui, dialysé de nouveau dans les mêmes conditions avec de nouvelle eau, cédera de nouveau les 9/10 du dixième restant de la première opération.

C'est ainsi que Graham est parvenu à extraire, par son dialyseur, la plus grande partie de l'acide arsénieux contenu dans l'estomac et les intestins d'une personne empoisonnée par l'acide arsénieux.

Mais, dans tous les cas, cette extraction est basée sur l'équilibre de composition entre le liquide contenu dans le dialyseur et l'eau dans laquelle il est plongé.

L'osmose, basée sur le principe contraire à l'équilibre, ne ressemble donc pas à la dialyse basée sur l'équilibre.

Ces deux procédés de diffusion se distinguent entre eux sur bien d'autres points qui n'ont pas encore été signalés et que l'osmomètre permet d'observer.

Ainsi, si l'on remplit le compartiment de droite d'une dissolution de gomme arabique, principe essentiellement colloïde, comme nous l'avons fait précédemment, avec la dissolution de sucre et de l'eau distillée dans le compartiment de gauche, de manière à établir le niveau des deux liquides vis-à-vis du trait marquant 100°, on remarque le même mouvement ascensionnel dans le tube de droite, — mais beaucoup plus lent qu'avec une dissolution sucrée.

Ainsi, le volume d'eau contenu dans le tube de gauche entre 100° et 200°, représentant 50 centimètres cubes, a mis pour passer dans la dissolution de gomme, marquant 20° Baumé, 2.860′, soit 47 heures 40′. Tandis qu'une dissolution de sucre à la même densité a absorbé la même quantité d'eau en 1275′, soit 21 heures 15′.

Mais un fait remarquable, c'est que le liquide contenu après l'expérience dans le

compartiment de gauche était de l'eau pure n'ayant pas augmenté de densité et ne contenant pas de gomme en dissolution. — Il paraîtrait résulter de là que le double courant n'existerait pas dans l'endosmose des matières colloïdes, — que le courant d'endosmose seul se produirait, tandis que le courant d'exosmose n'aurait pas lieu.

Un autre fait, d'une grande importance pour la théorie des colloïdes de Graham, se trouve mis en évidence par l'emploi de l'osmomètre ci-dessus. Ainsi, si l'on remplace dans le compartiment de droite de l'osmomètre la dissolution de gomme arabique diluée par l'opération précédente, par la même dissolution dans laquelle on a fait dissoudre une quantité de sucre suffisante pour ramener cette dissolution à sa densité primitive de 20° Baumé, on remarque que les phénomèmes de dialyse se trouvent modifiés ; l'absorption des 50 centimètres cubes d'eau se fait en 1654', soit en 27 heures 34', au lieu de 47 heures 40', et l'eau extérieure, c'est-à-dire d'exosmose, contient non seulement du sucre, mais de la gomme ; elle marque 1°,10 à l'aréomètre Baumé ; elle contient en sucre 1 gr. 62 sur 100cc, tandis que, d'après sa densité, elle devrait en contenir 2 gr. 015 ; la gomme avait donc passé à travers le papier parchemin et remplaçait 0 gr. 395 de sucre par 100cc dans l'eau d'exosmose.

Cette expérience tendrait à établir que les colloïdes mélangés à des cristalloïdes passent à travers le papier-parchemin comme de véritables cristalloïdes, et à restreindre dans des limites à étudier la théorie trop généralisée des colloïdes de Graham.

Nous reviendrons plus tard sur ces expériences et sur les conséquences que l'on peut en tirer ; elles n'ont présentement pour but que de démontrer les services que peut rendre l'appareil que nous proposons et que nous désignons sous le nom d'osmomètre dans l'étude des phénomènes de dialyse.

V. — *Du rôle de la membrane dans les phénomènes d'endosmose et du rôle du papier-parchemin dans l'application industrielle de l'osmose dans le travail des sucres.*

Dutrochet a fait de la membrane placée entre deux liquides de densité différente le siège d'une force qui contribuerait à l'endosmose ; d'autres savants, Poisson, Magnus, Berzélius, lui ont attribué une action capillaire prépondérante dans les phénomènes d'endosmose.

« L'endosmose de Dutrochet, dit Dubrunfaut, considérée comme mouvement, n'est que le résultat de la force de diffusion qui s'exerce entre deux liquides séparés par nne membrane. — L'inégale perméabilité de la membrane aux deux liquides d'inégales densités justifie l'inégalité des deux courants produits par la force de la diffusion, et elle explique la *passivité absolue* de la membrane au point de vue de la production de la force. Elle explique en même temps son véritable rôle ; elle prouve que sans s'opposer à l'exercice de la force de diffusion, la membrane, par sa perméabilité variable aux deux liquides, modifie l'action de cette force, c'est-à-dire qu'elle modifie le rapport des deux courants, et il est bien évident qu'à ce point de vue la membrane, au lieu d'être, comme le croyait Dutrochet, le siège d'une force, se trouve être toujours la cause immédiate d'une destruction de force plus ou moins considérable, soit par la capillarité de la membrane qui fait obstacle aux deux courants, soit autrement.

« La fonction importante de la membrane dans les expériences d'endosmose est de permettre la mise en diffusion, c'est-à-dire la mise en présence des deux liquides de densité différente dans l'ordre inverse de leurs densités, — de faciliter, par ce moyen, la perception du maximum d'effet de la force de diffusion (1). »

En présence des faits nombreux observés dans l'application de l'osmose dans la fabrication du sucre, on peut se demander si véritablement le papier-parchemin seul employé dans cette application qui donne, au point de vue des phénomènes d'exosmose, des

(1) Dubrunfaut, *L'osmose et ses applications industrielles*, p. 73, année 1873.

résultats si variables et si importants dans la question économique, on peut se demander, disons-nous, si la membrane de papier-parchemin, même considérée au point de vue théorique, n'a pas un rôle plus prépondérant que celui qui vient de lui être assigné.

Le problème de l'osmose appliquée à l'extraction du sucre des mélasses n'est pas seulement de laisser agir, de faciliter ou de mettre obstacle aveuglément à la force de diffusion selon ses préférences, c'est-à-dire selon l'équivalent diffusif des différents principes qui entrent dans la composition des mélasses, mais de régler la force de diffusion de manière à faciliter le passage dans le courant d'exosmose de tous les principes composants de la mélasse, à l'exception du sucre que l'opération a pour but de conserver; dans ce cas, le papier-parchemin ne peut plus être considéré comme un obstacle à la force de diffusion; il en devient le *régulateur*, et, à ce titre, il prend un rôle considérable dans l'application industrielle de l'osmose qui exige une étude particulière et nouvelle.

On admet que le papier-parchemin, comme toutes les membranes animales, contient un nombre considérable de pores. Ces pores peuvent être considérés comme de petits canaux ouverts, à travers lesquels passent, avec une vitesse plus ou moins grande, les différents principes contenus dans les dissolutions mises en osmose en obéissant aux lois de la diffusion.

La présence de ces petits canaux est certainement exacte, car il arrive dans la pratique de l'osmose industrielle que les fonctions osmosantes du papier parchemin se trouvent amoindries et même paralysées, lorsque le papier-parchemin s'incruste, c'est-à-dire lorsqu'il se forme à sa surface, et surtout dans son épaisseur, un précipité insoluble dans les liquides en osmose et en exosmose, comme lorsque l'eau employée à l'osmose contient du bicarbonate de chaux. Le papier-parchemin incrusté retrouve ses propriétés osmosantes lorsqu'on le traite avec un acide susceptible de dissoudre le précipité formé.

La présence de ces petits canaux étant incontestable, il est vraisemblable d'admettre que tous ces petits canaux ne sont pas de dimensions égales.

Il faut également admettre les propositions suivantes :

L'osmose ne s'exerce que sur des principes en dissolution.

Les principes en dissolution étant disséminés dans la dissolution d'une manière parfaite et uniforme dans toutes ses parties, doivent s'y trouver dans un état de division moléculaire. La dissolution doit être considérée comme la division moléculaire du principe dissous.

Si donc certains principes passent plus vite les uns que les autres à travers le papier parchemin, cela doit tenir à ce que leurs molécules sont plus petites et qu'elles trouvent un plus grand nombre de canaux ouverts pour leur passage.

D'après ces observations, le papier-parchemin serait une espèce de crible moléculaire qui laissera passer d'autant plus de petites molécules et d'autant moins de grosses molécules que le nombre de canaux à petite ouverture sera plus grand, et le nombre de canaux à grande ouverture sera moins grand.

Si donc l'on soumet à l'action du crible moléculaire des principes à molécule de petite dimension, il passera à travers le papier-parchemin une grande quantité de molécules dans l'unité de temps, soit par exemple en 24 heures ; si au contraire on lui soumet un liquide ne contenant que des principes à grosses molécules, ces molécules ne trouvant qu'un nombre restreint de canaux où elles puissent passer, l'effet utile du papier-parchemin dans le même temps sera très restreint.

On sait que les principes qui passent les premiers à travers la feuille de papier-parchemin dans l'osmose de la mélasse sont le nitrate de potasse, le chlorure de potassium, puis ensuite divers sels de potasse à acides organiques, et enfin le sucre qui passe également, mais en bien plus petite quantité. On peut en conclure que la molécule du nitrate de potasse et du chlorure de potassium est plus petite que celle des sels à acides organiques, et que celle du sucre est la plus grosse.

Le rôle de trieur moléculaire attribué au papier-parchemin donne l'explication de nombreux faits observés dans la pratique industrielle de l'osmose.

Il explique les différences que présentent les mélasses entre elles soumises à l'osmose dans les mêmes conditions dans le relèvement de leur coefficient salin et du coefficient salin des eaux d'exosmose, par la différence de vitesse que présentent leurs principes composants dans leur passage à travers la feuille de papier-parchemin subordonné aux dimensions de leurs molécules.

Il explique l'effet utile du papier-parchemin qui se trouve doublé dans le même temps dans la réosmose des mélasses d'exosmose dans lesquelles prédominent les sels minéraux, nitrate de potasse et chlorure de potassium, par la grande vitesse que présentent ces principes constituants dans leur passage à travers la feuille de papier-parchemin, facilité par les petites dimensions de leurs molécules.

Il explique l'effet de l'élévation de température des liquides en osmose, qui en dilatant les pores, c'est-à-dire les petits canaux du papier-parchemin, livrent dans le même temps passage à une bien grande quantité de molécules petites et grosses, mais parmi lesquelles les molécules les plus grosses, comme celles du sucre, se trouvent relativement en bien plus grande quantité. Cette dernière particularité peut se comprendre, en ce sens que la chaleur augmente l'ouverture de canaux qui, à la température ordinaire, était trop petite pour laisser passer la molécule de sucre, et augmente ainsi le nombre relatif de ces canaux dans la feuille de papier-parchemin.

Il explique l'usure du papier-parchemin par le passage prolongé dans ces petits canaux des molécules qui les traversent, qui finissent par en agrandir l'ouverture de manière à augmenter le nombre de ces canaux à travers lesquels la molécule du sucre peut passer.

Il explique les différences que présentent les divers papiers-parchemins du commerce au point de vue de la perte en sucre dans les eaux d'exosmose, par la grandeur relative de leurs pores ou de leurs canaux.

Si dans la fabrication du papier-parchemin il était possible d'en calibrer les pores, c'est-à-dire de donner à chaque petit canal qui le traverse dans le sens de son épaisseur, une dimension déterminée et égale pour tous, on aurait ainsi un moyen de mesurer les molécules des principes en dissolution, et de les séparer sans mélange.

Si, sans aller aussi loin dans la perfection du papier-parchemin, on trouvait le moyen de supprimer les canaux à plus grande ouverture qui laissent passer le sucre, on réaliserait ainsi un grand progrès dans l'application de l'osmose dans l'industrie du sucre.

On comprendra facilement le concours que peut apporter, dans l'étude de ces questions, l'osmomètre que nous proposons, qui doit avoir pour fonction principale de mesurer avec précision la vitesse de passage à travers les membranes et le papier-parchemin, de tous les principes qui peuvent se rencontrer dans les liquides sucrés et de déterminer les conditions les plus favorables à leur séparation du sucre cristallisable qu'elles contiennent.

VI. — *Du rôle de l'osmomètre dans l'étude de l'application industrielle de l'osmose dans la fabrication du sucre.*

Nous avons dit ailleurs que la fabrication du sucre sous l'influence de la loi de 1884, et nous ajoutons, malgré les modifications malheureuses qui viennent d'y être apportées, devait subir dans un grand nombre de cas une transformation complète dans son organisation, telle qu'elle se trouve en ce moment en France ; que le succès devait surtout se trouver dans les perfectionnements apportés dans la production de la matière première, la betterave, et dans son travail industriel.

Nous avons démontré que d'empirique, la fabrication devait devenir scientifique et que le rôle principal de cette transformation devait être attribué à la chimie et à son représentant dans la fabrication du sucre, le chimiste de sucrerie.

Il ne suffit plus que toutes les opérations de la fabrication soient soumises à ce que l'on est convenu d'appeler le contrôle chimique, le plus souvent fait par des moyens imparfaits et incomplets; il ne suffit plus que le chimiste reste impassible devant ce que l'on désigne sous le nom des *pertes en sucre non justifiées*. — Il faut que le chimiste de sucrerie suive le sucre dans toutes les opérations, qu'il constate les altérations qu'il y subit, et elles sont nombreuses, et qu'il applique les moyens de les éviter.

Il faut qu'il établisse, par des études de laboratoire suivies, la justification de la supériorité des moyens et procédés employés, leur application parfaite dans les conditions les plus économiques, et qu'il en donne l'explication, c'est-à-dire la véritable théorie scientifique.

L'analyse chimique des produits avant et après osmose, et surtout la détermination du coefficient salin, a été jusqu'à présent le guide le plus sûr dans les opérations d'osmose pratiquées dans l'atelier.

On a vu dans les paragraphes précédents, que l'osmose ou l'analyse osmotique de Dubrunfaut était basée sur la différence de vitesse à travers le papier-parchemin des différents composants de la mélasse; mais pour mesurer cette vitesse, il n'existe pas d'autre instrument de laboratoire que l'endosmomètre de Dutrochet, — trop incommode et trop incomplet pour répondre à ce besoin.

On peut comprendre qu'un procédé d'analyse, fondé sur la vitesse de passage à travers le papier-parchemin des différents principes qui entrent dans la composition de la mélasse, ne puisse être soumis à des règles fixes, invariables, générales, s'appliquant à toutes les mélasses, surtout en présence de la diversité de composition qu'elles présentent entre elles. — De là, la nécessité d'un grand nombre d'expériences de laboratoire qui puissent déterminer, pour chaque mélasse et pour la mélasse de chaque campagne, les conditions les plus favorables à réaliser par l'osmose pour l'élimination du maximum de produits nuisibles à la cristallisation du sucre et pour la conservation du produit *sucre* dont on veut empêcher ou restreindre l'élimination.

C'est pour remplir ce besoin que nous avons fait construire l'*osmomètre* que nous présentons à l'assemblée générale des chimistes et dont nous avons donné la description paragraphe 1er.

Cet osmomètre permettra :

1° De mesurer la vitesse d'osmose ou de passage à travers le papier-parchemin de chaque composant de mélasse, soit pris isolément, soit dans la mélasse elle-même;

2° De mesurer par des expériences exactes le degré d'osmosabilité des différentes mélasses et autres liquides sucrés, par la vitesse de passage de leurs divers composants à travers le papier-parchemin;

3° De mesurer l'influence de la densité des liquides en osmose et en exosmose sur la vitesse de l'osmose;

4° De mesurer l'influence de la densité des liquides en osmose et en exosmose sur la perte en sucre dans les eaux d'exosmose;

5° De mesurer au même point de vue l'influence de la chaleur;

6° De mesurer également au même point de vue l'influence de différents papiers-parchemins;

7° De mesurer au même point de vue l'influence de l'eau comme quantité et comme qualité;

8° En résumé, cet osmomètre pourra servir à déterminer, par des expériences exactes, les conditions et les influences qui doivent contribuer le plus puissamment au succès économique de l'osmose.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences avec cet appareil, qui nous ont conduit à divers perfectionnements importants dans l'application de l'osmose, et que nous nous proposons de publier successivement comme suite à ce travail.

SUR L'HYDROQUININE (1)

Par O. Hesse.

Il y a quelques années, de Vrij (2) soutenait que tout sulfate de quinine du commerce contient au moins 5 pour 100 de sulfate de cinchonidine. Bien qu'il fût notoire depuis longtemps que cette préparation était souillée de cinchonidine, l'assertion dont il s'agit était néanmoins en désaccord avec la réalité, en ce sens qu'il vient aussi sur le marché beaucoup de sulfate de quinine renfermant au plus 3 pour 100, et parfois même des traces seulement de sulfate de cinchonidine (3), ainsi que Cownley (4) l'a montré plus tard. Considérant cet état de choses, qui m'était familier, je me suis permis de contredire de Vrij et, sur sa persistance à maintenir l'exactitude de son affirmation, de mettre celle-ci au même rang que celle que le même auteur avait émise à la conférence de pharmacie britannique, à Londres (5 août 1874), savoir : que les alcaloïdes mélangés de l'écorce de *succi rubra* des Indes orientales, montreraient, en moyenne, un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -38^o$ (5).

De Vrij basait cette dernière assertion sur les données fournies par l'essai optique d'Oudemans (6), mais sans s'être préalablement assuré du degré de confiance que méritent les résultats qu'il donne avec le sulfate de quinine. On sait que cet essai suppose la présence de deux alcaloïdes : quinine et cinchonidine, dans le tartrate correspondant, et que, même dans ce cas, il conduit à des résultats très satisfaisants ; mais il ne saurait être appliqué sans réserve au sulfate de quinine du commerce, parce que celui-ci renferme, en quantités optiquement mesurables, trois ou quatre alcaloïdes, savoir : les alcaloïdes précités et leurs hydrures, l'hydroquinine ou l'hydrocinchonidine. Sans doute, dans le sulfate normal du commerce, qui soutient l'épreuve de la Pharm. Germ. II, la quantité d'hydrocinchonidine est infiniment petite, ou du moins non appréciable optiquement; mais quand il s'agit d'un sulfate qui ne soutient pas cette épreuve, tel que le *sulfate de quinine indien*, par exemple, ce facteur entre aussi en ligne de compte dans le dosage en question.

Il résulte de là, pour le sulfate de quinine *normal*, qu'une seule observation des résultats ne saurait suffire, et qu'une *nouvelle observation* de ceux-ci est nécessaire si l'on veut, par ce moyen, arriver à un résultat utile. Je me réserve de revenir plus loin sur ce point, après que j'aurai exposé avec plus de détails les propriétés chimiques de l'hydroquinine.

L'hydroquinine a été découverte par moi, en 1882, d'abord dans les eaux mères du sulfate de quinine (7), et plus tard dans tout sulfate de quinine vénal.

Pour la retirer de ce dernier, il convient d'éloigner la plus grande partie de la quinine, ce qui peut se faire en la combinant avec un poids moléculaire égal d'acide sulfu-

(1) *Annalen der Chemie*, t. 241, p. 255.

(2) Haaxman's, *Niew Tijdschrift voorde Pharmacie in Nederland*, S. 10, 1884. — *Pharmaceutisch Weekblad*, 10 februari 1884.

(3) *Pharmaceutisch Weekblad*, 10 februari 1884.

(4) *Pharmaceutical Journal* [3], t. 16, p. 797.

(5) Dans le *Chemist and Druggist*, May 1, 1886, p. 379, de Vrij essaya de substituer un autre sens à son affirmation, en disant qu'il avait voulu indiquer seulement que ces alcaloïdes mélangés polarisaient toujours à gauche. Mais, en réalité, il en est tout autrement ; car, lorsque de Vrij formula son assertion, à la conférence, il le fit dans le but de donner ainsi un sauf-conduit aux alcaloïdes mélangés, préparés avec les écorces de succi rubra des Indes orientales, à son *quinetum*, sauf-conduit que la fabrique qui préparait ce quinetum accepta volontiers; mais en même temps de Vrij passait sous silence le fait qui lui était bien connu, que les alcaloïdes mélangés de ces écorces-là se comportent parfois d'une manière tout à fait différente.

(6) *Annalen der Chemie*, t. 182, p. 67.

(7) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 15, p. 856.

rique. On obtient ainsi les monosulfates correspondants ; celui de quinine principalement cristallise, tandis que le monosulfate d'hydroquinine reste dans les eaux mères. Peut-être ce fait pourrait-il être utilisé pour doser l'hydroquinine, dont, d'après nos observations, le sulfate se trouve dans le sulfate de quinine du commerce, dans une proportion s'élevant jusqu'à 4 pour 100.

Pour préparer l'hydroquinine en grande quantité, et avec le moins de perte possible en quinine, ma manière de procéder a consisté à neutraliser les eaux mères obtenues dans la fabrication du « bisulfate » (monosulfate de quinine), à dissoudre le sel neutre résultant dans son poids d'acide sulfurique, et ainsi de suite. De cette manière on obtient un sel neutre contenant un peu plus de 30 pour 100 de sulfate d'hydroquinine. De ce mélange, la quinine en solution sulfurique fut séparée par le permanganate de potassium ; l'hydroquinine fut isolée de la solution clarifiée par le filtre, à l'aide de la lessive de soude, et agitée avec de l'éther, de la benzine ou du chloroforme. Elle fut retirée de ces solutions par l'acide sulfurique dilué et, après neutralisation de celui-ci, obtenue sous forme de sulfate, qui atteignit facilement l'état de pureté par des cristallisations dans l'eau bouillante.

A l'aide du sulfate, on obtient l'alcaloïde lui-même. On dissout le sel dans l'eau acidulée et on précipite à froid avec un excès de lessive sodique. Il se forme un précipité amorphe qui, peu à peu, devient cristallin. Dans ce dernier état, il renferme de l'eau de cristallisation, dont la quantité a été trouvée égale à 7,75 ou 9,79 pour 100, ce qui correspond à peu près à la formule $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2} + 2\,H^{2}O$, laquelle exige 9,94 pour 100 $H^{2}O$. Il perd très facilement cette eau à 115° et s'effleurit légèrement. Dissous dans le chloroforme, il s'en sépare, par l'évaporation, sous forme d'aiguilles réunies en groupes rayonnés qui, cependant, ne s'effleurissent pas d'une manière appréciable à 115°. Dans les deux cas, sa composition, d'après l'analyse, est $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$.

L'hydroquinine se dissout très facilement dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acétone aqueuse ; bien, dans la solution d'ammoniaque ; elle est insoluble dans la potasse et la soude, peu soluble dans l'eau. Dans l'éther ou le chloroforme, elle cristallise en aiguilles groupées concentriquement ; dans l'acétone anhydre et chaude, ses cristaux ont la forme de lamelles allongées. Elle fond à 168°, en se colorant en brun. Elle possède une réaction basique, mais elle n'attaque pas la phénolphtaléine ; elle a une saveur amère et fait tourner à gauche le plan de la lumière polarisée.

Ainsi, par exemple, une solution de $p = 2,4$ dans l'alcool à 95 pour 100, a donné à $t = 20$, $(\alpha)_D = -142°,2$; avec une solution aqueuse de la même densité, mais qui contenait 40 pour 100 en volume d'acide chlorhydrique normal, on a trouvé $(\alpha)_D = -227°,1$.

Sa solution dans un excès d'acide sulfurique étendu offre la même fluorescence bleue que la quinine ; elle donne aussi la même coloration d'un vert intense, lorsqu'on l'additionne d'eau chlorée ou bromée ou d'une solution de chlorure de chaux et ensuite d'un excès d'ammoniaque ; par contre, elle décolore très lentement la solution de permanganate de potassium. De même que la quinine, elle se combine avec d'autres bases du quinquina, avec l'anéthol et les acides.

Sa *combinaison avec la cupréine* s'obtient en dissolvant dans l'eau, additionnée d'un peu d'acide sulfurique, des poids égaux de sulfate de cupréine et de sulfate d'hydroquinine, et en agitant cette solution avec de l'éther, sous addition d'un excès d'ammoniaque. Le tout étant abandonné au repos, la combinaison se sépare de la solution éthérée en aiguilles assez longues et brillantes, réunies en groupes étoilés.

L'analyse lui a trouvé très approximativement la composition :

$$C^{20}H^{26}N^{2}O^{2},C^{19}H^{22}N^{2}O^{2} + 2\,H^{2}O.$$

Une *combinaison avec la conquinine* se prépare par un procédé analogue au précédent. Elle cristallise dans l'éther en aiguilles blanches et fines, et a pour composition :

$$C^{20}H^{26}N^{2}O^{2},C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 2\,1/2\,H^{2}O.$$

On obtient encore, en procédant d'une manière semblable, une *combinaison avec l'hydroconquinine*, qui cristallise également sous forme d'aiguilles.

En traitant de même les sulfates d'hydroquinine et de cinchonidine, il se sépare de la solution éthérée des prismes rhombiques allongés, d'une *combinaison d'hydroquinine et de cinchonidine* qui est très peu soluble dans l'éther pur et ne renferme point d'eau de cristallisation.

0 gr. 6 de cette combinaison, dissous dans 25 centimètres cubes d'eau mêlée de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, ont donné, pour $l = 220$ et $t = 20°$, $\alpha = -10°,01$, d'où résulte $(\alpha)_D = -189°,6$. Dans les mêmes conditions, on a trouvé pour la cinchonidine $(\alpha)_D = -227°,1$, ce qui donne, dans la combinaison en question, pour la cinchonidine, 73,3 pour 100, et, pour l'hydroquinine, 26,7 pour 100. Ce résultat correspond à la formule $C^{20}H^{26}N^2O^2, 3\,C^{19}H^{22}N^2O$, qui exige 73 pour 100 de cinchonidine et 27 pour 100 d'hydroquinine.

Une combinaison correspondante à celle-ci, et formée par la quinine et la cinchonidine, a été réalisée par *van der Sleen* (1). Une autre combinaison entre ces alcaloïdes, savoir $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,C^{19}H^{22}N^2O$, a été décrite par moi. En dissolvant 1 poids moléculaire de sulfate de cinchonidine et 2 poids au moins de sulfate d'hydroquinine dans l'acide sulfurique étendu, et agitant ce mélange avec de l'éther en quantité suffisante, en même temps qu'on ajoute un excès d'ammoniaque, on obtient la combinaison répondant à cette dernière formule sous forme de magnifique cristaux hexagonaux. Par contre, je n'ai pu réussir à produire une combinaison avec la cinchonine ou l'hydrocinchonine.

Anetholhydroquinine. — 5 parties d'hydroquinine et 1 partie d'anethol étant dissous ensemble dans un peu d'esprit-de-vin chaud, il se sépare, par le refroidissement ou par l'évaporation, des cristaux d'anetholhydroquinine, formant de très beaux prismes volumineux et brillants, qui paraissent appartenir au système tétragonal. Cette combinaison se dissout facilement dans l'alcool chaud, peu dans le même liquide à froid; elle est soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau ; chauffée à 120°, elle se décompose en hydroquinine, anethol et eau; les deux derniers se dégagent.

L'analyse a trouvé à très peu près la composition $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2, C^{10}H^{12}O + 2\,H^2O$, qui correspond exactement à l'anetholquinine décrite antérieurement (2).

Sels de l'hydroquinine. — Avec les acides, l'hydrobase forme, comme la quinine, trois espèces de sels : neutres, monoacides et biacides. Ceux-ci sont, en général, plus solubles que les sels correspondants de la quinine.

Sulfate neutre d'hydroquinine. — Il s'obtient, de la manière indiquée plus haut, sous forme de prismes blancs et courts, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool froid ou chaud, ainsi que dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. A 15°, 1 partie du sel anhydre a besoin de 348 parties d'eau pour se dissoudre. Le sel se dissout très facilement dans un mélange de 2 volumes de chloroforme et 1 volume d'alcool à 97 pour 100; il est à peine soluble dans le chloroforme seul. Il contient de l'eau de cristallisation qui s'échappe à 100°; mais, à l'air humide, le sel déshydraté finit par absorber de nouveau 12 pour 100 d'eau environ. La quantité d'eau de cristallisation s'élève tantôt à 6, et tantôt à 8 molécules; toutefois, je n'ai obtenu qu'une fois la combinaison avec $8\,H^2O$; elle s'est altérée très rapidement à l'air et ne renfermait plus alors que $6\,H^2O$.

Pour la combinaison plus chargée d'eau de cristallisation on a obtenu approximativement la composition $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2, SO^4H^2 + 8\,H^2O$; la formule de l'autre est :

$$(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2, SO^4H^2 + 8\,H^2O.$$

Le sulfate neutre fait moins dévier le plan de polarisation que le sulfate de quinine, mais plus que le sulfate de cinchonidine. Les valeurs qui s'y rapportent sont situées à peu près au milieu entre celles des sels mentionnés.

Pour $p = 4$ (anhydre), $t = 15°$, $l = 220$ et 4 molécules HCl en solution aqueuse, on

(1) *De Indische Mercuur*, 29 janvier 1887.

(2) *Annalen der Chemie*, t. 123, p. 382.

a trouvé $\alpha = -17°,02$, ce qui donne $(\alpha)_D = -193°,4$. 2 grammes de sulfate d'hydroquinine (anhydre) ayant été dissous dans 25 centimètres cubes d'eau contenant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, de sorte qu'on avait $p = 8$, on obtint, avec $l = 220$, $\alpha = -32°,28$, d'où $(\alpha)_D = -189°,1$.

Le *sulfate neutre de phénolhydroquinine* résulte du mélange du sulfate en solution aqueuse chaude avec une quantité de phénol un peu plus forte que celle que demande le calcul, dissoute dans l'eau. Il se forme de petites aiguilles blanches qui se dissolvent très peu dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante et l'alcool.

A l'analyse, il a présenté à peu de chose près la composition :

$$(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2,SO^3.C^6H^6O + 2H^2O.$$

Le *monosulfate d'hydroquinine* a été obtenu en mélangeant le sulfate avec un poids égal de SO^4H^2 dissous dans l'eau. Par l'évaporation spontanée de la substance, le sel s'est séparé progressivement sous la forme de longues aiguilles fines, qui se dissolvaient facilement dans l'eau et l'alcool, moins bien dans l'acétone chaude, le monosulfonate se sépare en aiguilles blanches et délicates. La composition de ce sel est :

$$C^{20}H^{26}N^2O^2,SO^4H^2 + 3H^2O.$$

Le sel déshydraté passe, vers 140°, sans perte de poids, à l'état de sulfate d'hydroquinicine. En le dissolvant dans son poids de SO^4H^2 dissous dans l'eau, il se forme du bisulfate d'hydroquinine, qui, par l'évaporation de la solution, n'a pu être obtenu qu'à l'état d'une masse amorphe. Si on le mélange (4 poids moléculaires), en solution alcoolique, avec de l'iodure de potassium (2 poids moléculaires) et qu'après avoir éloigné le sulfate de potassium qui s'est formé, on dissolve à l'aide de l'iode en solution alcoolique, il se sépare une combinaison analogue à l'hérapathite, qui forme de belles feuilles cristallines dichroïtiques. Je ne suis pas encore en mesure de dire si cette combinaison est ou non identique avec celle qui, entre temps, a été décrite par Kerner et Weller (1), qui l'ont préparée en mêlant ensemble une solution alcoolique d'hydroquinine acidulée d'acide sulfurique et une solution d'iodosulfate de quinoïdine.

L'*hyposulfite d'hydroquinine* est produit par le mélange d'une solution aqueuse chaude du sulfate avec une solution semblable d'hyposulfite de sodium. Il forme de petits prismes qui se dissolvent très difficilement dans l'eau froide. Composition :

$$(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2,S^2O^2H^2 + 2H^2O.$$

Chlorhydrate neutre d'hydroquinine. — Il a été préparé en décomposant le sulfate neutre par une quantité équivalente de chlorure de baryum. En évaporant la solution aqueuse, il se sépare en prismes plats allongés, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther $C^{20}H^{26}N^2O^2,HCl + 2H^2O$.

Le *chlorhydroplatinate neutre* obtenu en traitant la solution aqueuse du chlorhydrate par le chlorure de platine et de sodium, forme un précipité jaune amorphe très peu soluble dans l'eau et l'alcool $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2,PtCl^6H^2 + 3H^2O$.

Sel de platine acide. — La solution aqueuse et faiblement acidulée du chlorhydrate a été traitée par le perchlorure de platine ; il s'est séparé un précipité floconneux jaune, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'eau :

$$C^{20}H^{26}N^2O^2,PtCl^6H^2 + 2H^2O.$$

Sel d'or acide. — En mélangeant la solution aqueuse du chlorhydrate avec du perchlorure d'or, il se forme un précipité amorphe d'un beau jaune qui est à peu près insoluble dans l'eau. Il renfermait 2,67 pour 100 H^2O et 35,25 pour 100 Au, composition qui concorde approximativement avec la formule $C^{20}H^{26}N^2O^2, 2AuCl^4H + 2H^2O$ (le calcul

(1) *Archiv für Pharmacie* [3], t. 225, p. 124.

donna 3,54 pour 100 H^2O et 37,95 pour 100 Au). La différence tient peut-être à ce que du sel d'or *neutre* s'est formé en même temps.

J'avais espéré empêcher la production de ce dernier sel, dans mes expériences ultérieures, en rendant acide la solution de chlorhydrate par une addition d'acide chlorhydrique; mais le résultat n'a pas été conforme à mon attente. Sans compter que le précipité a été moins abondant.

Le *sel chloro-mercurique neutre* s'obtient en mélangeant la solution aqueuse chaude du chlorhydrate avec une solution chaude de bichlorure de mercure. Par le refroidissement, le liquide se trouble et finalement le sel double se sépare en petites aiguilles plates et incolores. Par la dessiccation à l'air, il devient granuleux; dans cet état, il ne renferme pas d'eau de cristallisation $(C^{20}H^{26}N^2O^2,HCl)^2HgCl^2$.

Le *bromhydrate neutre d'hydroquinine* se prépare au moyen de la solution alcoolique du sulfate qu'on mélange avec la quantité calculée de bromure de potassium en solution dans un peu d'eau. L'évaporation de la solution alcoolique donne lieu à la formation d'aiguilles incolores, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, qu'elle cède très difficilement à 100°, mais facilement à 120°. Soluble dans l'eau et l'alcool.

$$C^{20}H^{26}N^2O^2.BrH + 2\,H^2O.$$

Bromhydrate acide d'hydroquinine. — Le sel précédent a été dissous dans un peu plus d'acide bromhydrique que la quantité calculée et la solution a été abandonnée à l'évaporation lente. Le dibromhydrate s'est séparé en aiguilles longues et fines très solubles dans l'eau. $C^{20}H^{26}N^2O^2(BrH)^2 + 3\,H^2O$.

L'*iodhydrate neutre d'hydroquinine* est produit en mêlant la solution aqueuse du chlorhydrate avec une solution d'iodure de potassium. Le précipité huileux incolore qui se forme, se solidifie lentement, mais sans prendre un aspect cristallisé. Il se dissout assez bien dans l'eau pure, peu dans une solution de bromure de potassium.

Iodhydrate acide. — En dissolvant le précipité précédent dans un acide, ou en mélangeant la solution acidulée d'un sel d'hydroquinine quelconque avec une solution d'iodure de potassium, le sel acide cristallise lentement en belles aiguilles jaunes et brillantes. Celles-ci se dissolvent facilement dans l'eau bouillante, formant une solution incolore qui, en se refroidissant, abandonne de nouveau le sel sous forme de cristaux jaunes. Il renferme de l'eau de cristallisation, dont la plus grande partie se dégage dans le dessiccateur. $C^{20}H^{26}N^2O^2(IH)^2 + 4\,H^2O$.

En ajoutant à la solution alcoolique de cet iodhydrate une solution d'iode, on voit bientôt cristalliser de très belles aiguilles dichroïtiques plates, douées de l'éclat métallique, et dont la composition paraît être $C^{20}H^{26}N^2O^2, 2\,(IH.I^2) + x\,H^2O$.

Rhodanhydrate d'hydroquinine. — En mélangeant une solution de chlorhydrate avec une solution de rhodanure de potassium, il se forme un précipité résineux de rhodanhydrate d'hydroquinine, qui se dissout assez bien dans l'eau pure, peu dans une solution de rhodanure de potassium.

L'*acétate neutre d'hydroquinine*, préparé par la décomposition du sulfate avec une quantité équivalente d'acétate de baryte en dissolution dans l'eau, cristallise de la solution concentrée sous forme de petites aiguilles incolores, se dissolvant facilement dans l'eau et l'alcool. Il contient de l'eau de cristallisation qu'il perd, dans le dessiccateur, à la température ordinaire, jusqu'à quelques traces qu'il ne cède plus qu'à 100°, en même temps qu'il entre en fusion.

Sa composition est approximativement $C^{20}H^{26}N^2O^2,C^2H^4O^2 + 5\,H^2O$.

Benzoate d'hydroquinine. — En traitant la solution aqueuse chaude du chlohydrate d'hydroquine par le benzoate d'ammoniaque, il se forme d'abord un trouble laiteux; puis, lorsque la solution se concentre un peu davantage, une partie du benzoate se sépare à l'état d'une masse résineuse, qui, plus tard, cristallise en se solidifiant. Sur

cette masse, il se forme par la suite de petites aiguilles de benzoate disposées en groupes concentriques; elles sont anhydres, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool :

$$C^{20}H^{26}N^2O^2.C^7H^6O^2.$$

Salicylate d'hydroquinine. — Il se prépare comme le sel précédent; il forme de petites aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. $C^{20}H^{26}N^2O^2,C^7H^6O^3$.

Piperonylate d'hydroquinine. — Le piperonylate de potassium donne, dans la solution aqueuse et chaude du chlorhydrate d'hydroquinine, d'abord un trouble laiteux; plus tard, le sel d'hydroquinine se sépare à l'état résineux, mais pour se transformer au bout de peu de temps en petites aiguilles blanches. Le sel cristallisé se dissout assez bien dans l'eau, très facilement dans le chloroforme; il est anhydre. $C^{20}H^{26}N^2O^2,C^8H^6O^4$.

L'oxalate neutre d'hydroquinine a été produit en mélangeant une solution aqueuse chaude du chlorhydrate avec de l'oxalate neutre d'ammoniaque. Il cristallise, par refroidissement de la solution, en longues aiguilles. Il est insoluble dans l'éther, se dissout bien dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide. A 15° C., 1 partie du sel anhydre a besoin de 470 parties d'eau pour se dissoudre. Dans l'alcool chaud, où il se dissout bien, il cristallise en prismes volumineux. On n'examina que la combinaison obtenue de la solution aqueuse. On a trouvé : $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2.C^2H^2O^4 + 6\,H^2O$.

L'acétate neutre d'hydroquinine a été obtenu à l'aide du chlorhydrate ou du sulfate neutre, en en mélangeant la solution aqueuse et chaude avec du sel de Seignette. Il cristallise, par le refroidissement de la solution, en prismes incolores volumineux qui se dissolvent bien dans l'eau chaude et l'alcool, facilement dans un mélange de 2 volumes de chloroforme et 1 volume d'alcool à 97 pour 100, très peu au contraire dans une solution du sel de Seignette et dans l'eau froide. A 17°, 1 partie du sel a besoin de 545 parties d'eau pour sa dissolution.

Le tartrate neutre renferme de l'eau de cristallisation, dont il perd très facilement la moitié à l'air et dans le dessiccateur. Parfois il perd, dans le dessiccateur, toute son eau de cristallisation. En 120° et 140°, il devient anhydre.

Dans la polarisation de ce sel, pour laquelle on se servit de celui qui avait été séché à l'air et contenait par conséquent 1 mol. H^2O, on a obtenu, en observant les conditions indiquées par Oudemans, et notamment pour la concentration B, $(\alpha)_D = -176°,79$, (et non 176,9, comme on l'a dit antérieurement par erreur), et en reprenant par un autre essai, $(\alpha)_D = -175°,91$, donc en moyenne $(\alpha)_D = -176°,35$. Kerner et Weller ont trouvé, pour le même tartrate et la même concentration, $(\alpha)_D = 172°,81$. Cette différence pouvait très facilement être occasionnée parce que le tartrate examiné par Kerner et Weller renfermait non pas 1 molécule, mais 2 molécules H^2O.

Le *citrate tribasique d'hydroquinine* a été obtenu par double décomposition du citrate de soude faiblement basique et du chlorhydrate d'hydroquinine en solution. Il forme de petites aiguilles blanches, se dissolvant très facilement dans l'eau bouillante, mais assez peu solubles dans l'eau froide. $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^3,C^6H^8O^7 + 10\,H^2O$.

Phosphate d'hydroquinine. — Du chlorhydrate d'hydroquinine, en solution aqueuse, est mélangé à chaud avec une solution de phosphate bibasique de soude. Par le refroidissement, le sel se sépare en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide. $(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2PhO^4H^3 + 7\,H^2O$.

L'*arséniate d'hydroquinine* peut s'obtenir de la même manière que le sel précédent, à l'aide de l'arséniate de potassium. Il cristallise dans l'eau chaude, en longues aiguilles blanches. $3\,C^{20}H^{26}N^2O^2, 2\,AsO^4H^3 + 10\,H^2O$.

Le *chromate neutre d'hydroquinine* se prépare, en mêlant une solution chaude de 2 grammes de sulfate dans 160 centimètres cubes d'eau, avec 0 gr. 5 de chromate neutre de potassium, dissous dans un peu d'eau. Pendant que la solution se refroidit, le chromate d'hydroquinine cristallise en grandes aiguilles, d'un jaune d'or brillant, renfermant de l'eau de cristallisation qu'elles cèdent déjà dans le dessiccateur.

Le chromate prend peu à peu, à la lumière, une couleur foncée ; il se dissout assez bien dans l'eau chaude, moins bien dans l'eau froide, très peu dans le chloroforme. Quoique beaucoup plus soluble dans l'eau que le chromate de quinine, il cristallise ensemble avec lui, et n'en peut être séparé que partiellement, par l'ébullition avec de petites quantités d'eau. Il cristallise aussi ensemble avec le chromate de cinchonidine ou le chromate d'homocinchonidine. Sa composition calculée est :

$$(C^{20}H^{26}N^2O^2)^2,CrO^2H^2 + 6\ H^2O.$$

Chromate acide. — La solution aqueuse et chaude du sulfate, étant mélangée avec une solution de chromate de potassium rouge, devient laiteuse, et finalement, le sel acide se sépare en gouttelettes huileuses jaunes, qui se dissolvent facilement dans l'alcool.

Le *gallo-stannate acide d'hydroquinine* a été préparé à l'aide du monosulfate, dont la solution aqueuse a été mélangée avec une solution de tanin purifiée par l'éther. Le précipité floconneux d'un blanc grisâtre qui s'est formé, après avoir été lavé à l'eau froide et séché à l'air, perdit, à 100° 14,2 pour 100 d'eau, et contenait 19,9 pour 100 d'hydroquinine.

HYDROQUINICINE.

Cette substance se forme par la fusion du monosulfate d'hydroquinine. A cet effet, le sel déshydraté et étendu aussi uniformément que possible dans une capsule plate, est chauffé à 140° environ, jusqu'à ce que la masse soit complètement fondue. On la dissout alors dans l'eau, et on en sépare la base par la lessive de soude et l'éther ; après l'évaporation de l'éther, elle reste à l'état de résidu brun. Celui-ci est dissous dans l'alcool ; la solution est neutralisée exactement avec de l'acide sulfurique et évaporée ; après quoi le sulfate cristallise. On l'affranchit avec soin du liquide brun foncé et un peu visqueux qui y adhère, puis on le dissout dans l'eau, d'où l'on retire ensuite la base, en précipitant par la soude et en agitant avec l'éther. Après l'évaporation de la solution éthérée, elle reste sous forme d'un vernis jaunâtre qui se liquéfie facilement, même à une température modérée.

Comme la transformation du sel d'hydroquinine en sel d'hydroquinicine s'opère sans qu'il y ait perte de poids, la nouvelle base doit avoir la même composition que l'hydroquinine. C'est ce que l'analyse confirme.

L'hydroquinicine se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et les acides étendus. Sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu (1 mol. de base pour 3 mol. HCl) donne $p = 3$, et, pour $t = 15°$, $(\alpha)_D = -17°$. La solution dans un excès d'acide sulfurique étendu est colorée en jaune intense ; additionnée d'eau chlorée et d'ammoniaque, elle donne une coloration vert jaunâtre, ne présente pas de fluorescence, mais résiste au permanganate de potasse, bien que pendant un temps moins long qu'une solution d'hydroquinine.

Elle a une réaction basique énergique et neutralise parfaitement les acides, en formant des sels cristallisés. Dans la solution aqueuse de ces sels, la lessive de soude ou de potasse, ainsi que l'ammoniaque, donnent des précipités résineux qui se redissolvent lentement dans l'ammoniaque et ses sels, mais restent insolubles dans les alcalis.

Si, à la solution éthérée de la base, on ajoute, par gouttes, une solution éthérée d'acide oxalique, il se sépare de l'oxalate d'hydroquinicine, sous forme d'une masse amorphe d'un brun jaune, qui se dissout facilement dans le chloroforme. En ceci, l'hydroquinicine se distingue essentiellement de la quinicine qui, dans des circonstances identiques, se combine à l'acide oxalique, en cristallisant sous forme d'une masse volumineuse, composée d'aiguilles extrêmement délicates.

Le *sulfate neutre d'hydroquinicine*, préparé de la manière indiquée ci-dessus, cristallise en aiguilles blanches et fines. Il se dissout très facilement dans l'alcool et dans l'eau ; sa solution aqueuse est légèrement colorée en jaune, et elle prend une couleur jaune verdâtre intense, lorsqu'on l'additionne d'un peu d'acide sulfurique.

Le *chlorhydrate neutre d'hydroquinicine* n'a pu être obtenu, à l'aide de la solution aqueuse, soumise à l'évaporation, qu'à l'état de résidu amorphe ressemblant à du vernis. La solution aqueuse, acidulée légèrement et mélangée avec du chlorure de platine, donne naissance à un précipité jaune pâle de *chloroplatinate*, qui se transforme rapidement en petits cristaux jaune orangé, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique étendu. $C^{20}H^{26}N^2O^2,PtCl^6H^2 + H^2O$.

RELATION ENTRE L'HYDROQUININE ET L'IODURE DE MÉTHYLE.

L'hydroquinine, en solution alcoolique, fut mise en contact avec un poids moléculaire égal d'iodure de méthyle ; on laissa reposer 24 heures et on évapora. Il se sépara une masse cristalline qu'on isola des eaux mères brunes en l'exprimant avec le plus grand soin. Après purification de la substance par une cristallisation dans l'alcool, sous addition de charbon animal, on a l'iodure cherché. Il est constitué par de gros prismes jaune pâle, renfermant 1 mol. d'eau de cristallisation, qui se dégage vers 100°. Il se dissout facilement dans l'alcool bouillant, peu dans l'alcool froid ; il est insoluble dans l'eau, et fond à 218°. $C^{20}H^{26}N^2O^2,CH^3I + C^2H^6O$.

De même qu'avec l'alcool ordinaire, l'iodure se combine aussi avec l'alcool méthylique. Dans ce but, il suffit de dissoudre l'iodure séché à 100° dans l'alcool méthylique chaud. Par le refroidissement la combinaison $C^{20}H^{26}N^2O^2.CH^3I + CH^4O$ cristallise en beaux prismes presque blancs.

En traitant l'iodure par le chlorure d'argent et l'eau chaude, on obtient le chlorure en solution. Celui-ci se sépare par le refroidissement en longues aiguilles délicates, se dissolvant bien dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide, facilement dans l'alcool et les acides étendus. Sa solution chaude étant mélangée avec un peu de lessive sodique et bouillie pendant quelque temps, il s'en sépare, par le refroidissement, en petite quantité, une base qui se laisse agiter avec l'éther et reste à l'état amorphe, après l'évaporation de ce liquide. Elle se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu et en est précipitée de nouveau par l'ammoniaque. Elle paraît être de la méthylhydroquinine.

Le chlorure contient 2 moléc. d'eau de cristallisation et fond, à l'état anhydre, à 168°. $C^{20}H^{26}N^2O^2,CH^3Cl + 2H^2O$.

Chloroplatinate acide. — Il s'obtient par le mélange de la solution aqueuse et acidulée du chlorure avec le bichlorure de platine; il forme un précipité floconneux jaune qui se change vite en aiguilles d'un rouge orangé ardent. $(C^{20}H^{26}N^3.CH^3),PtCl^6H + 2H^2O$.

Le chloroplatinate neutre résulte du mélange de la solution chaude du chlorure avec le chlorure de platine et de sodium. Il forme des aiguilles jaune pâle, anhydres, peu solubles dans l'eau et l'alcool. $C^{20}H^{26}N^2O^2.CH^3)^2,PtCl^6$.

Le *sulfate neutre* se forme lorsqu'on traite l'iodure ou le chlorure par des quantités équivalentes de nitrate d'argent. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles efflorescentes; dans l'alcool fort, en prismes plus petits, plats et brillants, qui sont inaltérables à l'air. Sa solution aqueuse est fluorescente après addition d'un peu d'acide sulfurique; elle donne alors une coloration verte intense avec l'eau de chlore et un excès d'ammoniaque, mais ne forme de précipité ni avec l'ammoniaque, ni avec la soude étendue.

Pour séparer la base, on traita d'abord la solution aqueuse du chlorure par le nitrate d'argent ; parfois elle se colora rapidement en brun (notamment lorsqu'on avait employé un léger excès de nitrate), ce que l'on pouvait prévenir en prenant pour point de départ le sulfate que l'on décompose par la quantité calculée d'eau de baryte. Après évaporation de la solution aqueuse dans le dessiccateur, la base reste à l'état d'un vernis presque incolore. Cette base, l'hydroquinineméthylhydroxyde, est insoluble dans l'éther et le chloroforme, soluble dans l'alcool et l'eau, et absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air. Sa solution alcoolique corrode la peau, bleuit le papier de tournesol rouge, mais elle est neutre à l'égard de la phénolphtaléine.

RAPPORTS DE L'HYDROQUININE AVEC L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

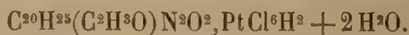
L'hydroquinine fut traitée pendant un court temps, à 80°, par l'acide acétique anhydre; la solution claire fut mélangée d'eau, additionnée peu à peu avec de l'ammoniaque, de manière à affaiblir beaucoup la réaction acide, et ensuite, après refroidissement complet, sursaturée d'ammoniaque et agitée avec de l'éther. La solution éthérée ayant été lavée à l'eau, puis évaporée, il resta de l'acétylhydroquinine sous forme d'un vernis incolore, mais qui, même bien desséché, a pu difficilement être réduit en poudre :

$$C^{20}H^{25}(C^2H^3O)N^2O^2.$$

L'acétylhydroquinine fond vers 40°; elle se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, la benzine, l'acétone et les acides; elle est peu soluble dans l'eau et l'ammoniaque. Sa solution dans 3 molécules d'acide chlorhydrique aqueux montre, pour $p = 3$ et $t = 15°$, $(\alpha)_D = -73°,9$. Elle se colore fortement en vert par l'addition d'une solution de chlorure de chaux et d'un excès d'ammoniaque.

Sa solution dans l'acide sulfurique étendu présente une fluorescence bleue, et, si elle n'est pas trop diluée, elle donne, avec l'ammoniaque, la solution de soude ou de carbonate de soude, un précipité résineux de la base, qui, dissous dans l'alcool, est rapidement saponifié par de l'alcali en hydroquinine et acide acétique.

En mélangeant la solution de l'acétylhydroquinine dans l'acide chlorhydrique dilué, avec du perchlorure de platine, le *chloroplatinate* de cette base se précipite sous forme d'une poudre fine, peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'eau :



$$C^{20}H^{25}(C^2H^3O)N^2O^2, PtCl^6H^2 + 2H^2O.$$

Le *sulfate neutre* de la même base résulte de la neutralisation de cette dernière, en solution alcoolique, par l'acide sulfurique; après l'évaporation de la solution, il reste à l'état de masse cristalline. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, il forme de longues aiguilles fines, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther. Il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd entièrement dans le dessiccateur. $[C^{20}H^{25}(C^2H^3O)N^2O^2]^2, SO^4H^2 + 9H^2O$.

La solution aqueuse chaude et modérément concentrée ne précipite pas avec les solutions du sel de Seignette et l'oxalate neutre de potassium; avec le chromate de potasse, elle fournit un précipité résineux, avec le picrate de potasse, un précipité jaune floconneux et amorphe.

RAPPORTS DE L'HYDROQUININE AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE D'UNE DENSITÉ DE 1,125.

D'après l'observation que j'ai faite au sujet de l'hydrocinchonidine (1), on pourrait s'attendre à ce que l'hydroquinine, chauffée avec de l'acide chlorhydrique de 1,125, ne subît pas de transformation, mais perdît tout au plus de sa molécule le groupe méthyle. et qu'il se formât ensuite de l'hydrocupréine. Cette attente s'est réalisée.

Lorsque 1 partie de sulfate d'hydroquinine est chauffée à 140° ou 150° avec une quantité 8 fois plus grande d'acide chlorhydrique, pendant 6 à 8 heures, dans un tube clos, la solution se change, après le refroidissement, en une masse cristalline de *dichlorhydrate de cupréine*; en même temps, il s'est formé du chlorure de méthyle qui s'échappe lorsqu'on ouvre le tube. Pour purifier la base, on peut partir du dichlorhydrate qu'on vient de mentionner et que l'on n'a qu'à isoler des eaux mères par aspiration et à décomposer ensuite, en solution aqueuse, par l'ammoniaque. Ou bien, ce qui est plus avantageux, on porte la masse de la réaction dans un excès de lessive de soude étendue; la quantité peu considérable d'hydroquinine qui ne s'était pas décomposée se sépare et peut être agitée avec de l'éther, tandis que l'hydrocupréine reste en dissolution. En

(1) *Annalen der Chemie*, t. 214, p. 1.

neutralisant la solution sodique avec de l'acide sulfurique, il s'y produit aussitôt un magma de sulfate d'hydrocupréine. Celui-ci est filtré, lavé avec une petite quantité d'eau, puis on précipite la base avec un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on agite cette base avec de l'éther, elle reste, après évaporation, sous forme d'un vernis incolore, ne présentant aucune trace de cristallisation. D'autre part, la base précipitée par l'ammoniaque forme une poudre de cristaux microscopiques, contenant 2 molécules d'eau qu'elle perd entièrement à 100°. $C^{19}H^{24}N^2O^2 + 2\,H^2O$.

L'hydrocupréine se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme et l'alcool, faiblement dans l'eau, assez bien dans l'ammoniaque, bien dans la lessive de potasse ou de soude. De ces deux dernières solutions, elle ne peut être séparée par l'éther; elle peut l'être au contraire complètement, quoique assez difficilement, de la solution ammoniacale. Sa solution alcoolique est colorée en brun foncé par le perchlorure de fer; il en est de même de toutes ses solutions salines neutres. Elle fond à 168 ou 170°, réagit comme une base énergique, et forme avec les acides des sels bien cristallisés qui donnent des solutions jaune verdâtre ou incolores, suivant qu'ils sont neutres ou acides. Sa solution dans l'acide sulfurique étendu n'est pas fluorescente; mais mélangée avec une solution de chlorure de chaux et ensuite avec un excès d'ammoniaque, elle se colore encore en vert intense, comme la même solution d'hydroquinine. Enfin, la solution acide d'hydrocupréine est très réfractaire au permanganate de potasse.

Sels de l'hydrocupréine. — Le sulfate neutre a déjà été mentionné plus haut; la meilleure manière de le préparer consiste à neutraliser exactement la solution aqueuse chaude du dichlorhydrate par l'ammoniaque et à ajouter ensuite un peu de sel de Glauber. Le sulfate neutre se sépare aussitôt sous forme de petites aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau froide ou chaude ainsi que dans l'alcool. Elles ne renferment pas d'eau de cristallisation. $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2,SO^4H^2$.

Le *tartrate neutre d'hydrocupréine* se précipite en groupes rayonnés d'aiguilles incolores, dès que l'on mélange la solution neutralisée du dichlorhydrate avec une solution de sel de Seignette. Il se dissout très difficilement dans l'eau froide ou bouillante :

$$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2,C^4H^6O^6 + 2\,H^2O.$$

Le *dichlorhydrate* se prépare de la manière indiquée ci-dessus, à l'état d'une masse cristalline composée d'aiguilles fines dont elle conserve la forme, même lorsqu'on enlève rapidement les eaux mères; lorsque cela se fait moins rapidement, elle ne tarde pas à se transformer en octaèdres rhombiques. Sous les deux formes, elle renferme la même quantité d'eau de cristallisation. Elle se dissout très facilement dans l'eau pure, un peu moins bien dans l'acide chlorhydrique. $C^{19}H^{24}N^2O^2,(HCl)^2 + H^2O$.

Le *chloroplatinate acide* s'obtient par le mélange de la solution aqueuse de dichlorhydrate avec le perchlorure de platine. $C^{19}H^{24}N^2O^2,PtCl^6H^2$.

Le *sel aurique* est un précipité jaune floconneux qui peu à peu se change en fines aiguilles jaunes.

RAPPORTS DE L'HYDROQUININE AVEC L'ACIDE SULFURIQUE.

Nous avons vu plus haut que le monosulfate se transforme rapidement, vers 140°, en sel d'hydroquinicine. Si, au contraire, on chauffe à 140° la base ou son sulfate avec un excès d'acide renfermant 25 pour 100 SO^4H^2, elle ne subit point d'altération, et, par suite, ne passe pas à l'état d'hydroquinicine. Cette base se comporte encore autrement lorsqu'elle ou son sulfate sont dissous, à la température ordinaire, dans l'acide sulfurique anglais. En versant la solution dans l'eau froide et saturant à peu près avec l'ammoniaque, il se dépose des cristaux d'acide *hydroquininesulfonique* que l'on purifie facilement par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, qu'il est bon d'additionner d'un peu d'alcool. Cet acide contient de l'eau de cristallisation qui s'échappe à 100° :

$$C^{20}H^{25}N^2O^2.SO^3H + H^2O.$$

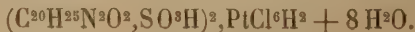
La teneur de cette substance en soufre n'a été déterminée que quantitativement. Sa formation a lieu d'une manière normale. $C^{20}H^{26}N^2O^2 + SO^4H^2 = C^{20}H^{25}N^2O^2.SO^3H + H^2O$.

Il est remarquable que, de toutes les bases du quinquina, seules l'hydrocinchonidine et l'hydroconquinine réagissent de la même manière et forment des combinaisons parfaitement cristallisées (1).

Me rapportant au renvoi ci-dessous, je mentionnerai seulement aujourd'hui que l'acide en question cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool sous la forme de petits cubes. Il est insoluble dans l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'ammoniaque et la lessive sodique à la température ordinaire; chauffé, il s'y dissout facilement et ne s'en sépare que lorsque la solution est neutralisée par un acide quelconque. La solution ammoniacale ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum ou le nitre. D'autre part, l'acide sulfonique qui donne avec l'eau une solution très faiblement acide, se dissout très facilement dans les acides étendus, d'où il est précipité par l'ammoniaque. Sa solution dans l'acide sulfurique étendu est fluorescente avec des reflets bleus et se colore en vert intense par une solution de chlorure de chaux et un excès d'ammoniaque.

L'acide sulfonique anhydre fond à 239°, en prenant une teinte foncée. Il a une saveur très amère, et ne colore le permanganate de potasse ni en solution alcaline ni en solution sulfurique.

Il forme avec les acides des combinaisons qui cristallisent très facilement. En le dissolvant dans l'acide sulfurique peu étendu et chauffant modérément, la combinaison se sépare, par le refroidissement, en longues aiguilles fines. Il se comporte de même avec l'acide chlorhydrique. Cette dernière combinaison, étant dissoute dans l'eau chaude et mélangée avec du perchlorure de platine, la solution reste d'abord claire, mais après le refroidissement, il se forme une masse caséeuse composée de fines aiguilles d'un jaune pâle. C'est le *chloroplatinate ;* il se dissout facilement dans l'eau chaude, et s'en sépare de nouveau, par le refroidissement, sous la forme sus-indiquée :



$$(C^{20}H^{25}N^2O^2,SO^3H)^2,PtCl^6H^2 + 8\,H^2O.$$

CONCLUSIONS FINALES.

Après ce qui vient d'être communiqué, il est clair que l'hydroquinine est, au point de vue chimique, extrêmement rapprochée de la quinine; c'est un hydrure de quinine; elle se présente comme de la quinine à l'état saturé et, pour cette raison, oppose plus de résistance aux réactifs, au permanganate de potasse, par exemple, que la substance primitive. Cette circonstance est indubitablement aussi la cause de ce que la séparation du groupe méthyle par l'acide chlorhydrique s'opère sans transformation de la molécule, tandis que pour la quinine il y a, on le sait, changement simultané en apoquinine, à laquelle plus tard seulement s'associe 1 molécule HCl.

La grande ressemblance qui existe entre les combinaisons correspondantes de l'hydroquinine et de la quinine, paraît aussi se retrouver dans l'action antipyrétique que les deux bases exercent sur l'organisme humain; c'est ce qui résulte, du moins, de la communication qui m'a été faite par M. le docteur Burkart, lequel a fait beaucoup d'expériences avec le sulfate d'hydroquinine et l'a trouvé, sous ce rapport, absolument égal à la quinine. Il suivrait de là que l'hydroquinine, comme l'avaient déjà soupçonné Kerner et Weller, est un bon adjuvant de la quinine, et que la séparer de cette dernière serait tout au moins gaspiller son temps et son travail.

Il y avait naturellement intérêt à rechercher si l'hydroquinine ne se forme que pendant la préparation de la quinine, ou si elle est déjà contenue dans les écorces corres-

---

(1) Sur cette combinaison, ainsi que sur les rapports avec l'acide sulfurique des autres bases de quinquina appartenant au groupe quinine-cinchonidine, j'y reviendrai dans un travail ultérieur.

pondantes. A cet effet, j'ai d'abord fait réagir sur de la quinine pure, dans les diverses solutions qui peuvent intervenir dans cette préparation, et je n'ai point obtenu d'hydroquinine. Ensuite, dans une épreuve contraire, la préparation fut exécutée dans des vases de verre et de porcelaine; on reconnut alors que la quinine obtenue était mélangée d'hydroquinine. Ces expériences montrèrent ainsi que l'hydroquinine existe déjà toute formée dans les écorces du quinquina et ne se forme pas seulement au moment de la fabrication de la quinine.

La quantité d'hydroquinine contenue dans les écorces est, toutefois, relativement très faible; de plus, elle n'est pas constante, et on ne saurait établir un rapport fixe entre cet alcaloïde et la quinine. Mais elle paraît être plus abondante dans les écorces des quinquinas cultivés que dans celles des quinquinas non cultivés.

L'hydroquinine peut, parfois, être déterminée dans les écorces par la polarimétrie, et même par une seule observation, dans le cas où le tartrate précipité ne consiste qu'en tartrates de quinine et d'hydroquinine, comme cela se présente pour quelques écorces de *ledgeriana*. Mais, dans la plupart des écorces, cette détermination ne saurait être exécutée sans avoir fait d'autres observations, vu qu'elles renferment de la cinchonidine et de l'hydrocinchonidine, qui, toutes les deux, passent plus ou moins dans le précipité de tartrate.

Ceci s'applique aussi au sulfate de quinine normal du commerce. Mais dans cette préparation, la cinchonidine est, dans la règle, réduite par la cristallisation à une quantité très faible, et, en même temps, l'hydrocinchonidine, qui forme 1/20e de la cinchonidine, se trouve ainsi ramenée à une proportion minime; en sorte que la détermination polarimétrique des trois bases coexistantes, quinine, hydroquinine et cinchonidine, pourrait ne pas être une chose tout à fait impossible. On aurait alors à exécuter *deux* observations; on pourrait naturellement observer les tartrates une fois en solution chlorhydrique et une seconde fois en solution chloroformo-alcoolique. Le calcul pourrait s'effectuer d'après le schema suivant, que j'ai indiqué dans le temps (1) :

$$x + y + z = 1.$$
$$a'x + b'y + c'z = (\alpha)'.$$
$$a''x + b''y + c''z = (\alpha)'',$$

et dans lequel x, y et z désignent les quantités des tartrates correspondants contenues dans l'unité; a', b', c', les pouvoirs rotatoires des tartrates purs; $(\alpha)'$, celui du mélange dans l'acide chlorhydrique d'une concentration donnée; a'', b'', c'' et $(\alpha)''$, les pouvoirs rotatoires des mêmes quantités en solution chloroformo-alcoolique.

Toutefois, une telle détermination ne saurait, dans le cas présent, prétendre à une grande exactitude, parce que la déviation de l'hydroquinine occupe à peu près le milieu entre celles de la quinine et de la cinchonidine. Comme, en outre, les déviations de la quinine et de la cinchonidine ne présentent qu'une différence modérée, et que, dans le sulfate de quinine ordinaire du commerce, par exemple, il ne s'agit que de quantités relativement petites de cinchonidine et d'hydroquinine, il suffit d'une très petite erreur d'observation pour fausser essentiellement les résultats. Aussi est-ce là le motif pour lequel je ne puis approuver ce mode indirect de détermination des trois alcaloïdes réunis, quelque bien fondé qu'il soit au point de vue théorique.

---

(1) *Annalen der Chemie*, t. 182, p. 151.

IDENTITÉ DES PHOTOSELS D'ARGENT AVEC LA MATIÈRE DE L'IMAGE PHOTOGRAPHIQUE LATENTE (1)

Par Carey Lea, de Philadelphie.

(*Chemical News*, 19 août 1887.)

I.

Dans la première partie de ce Mémoire, j'ai décrit certaines formes du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent fortement colorées, obtenues indépendamment de toute action de la lumière, et pour lesquelles j'ai proposé le nom de photosels, en raison de leur identité avec les produits de l'action de la lumière sur les haloïdes normaux d'argent, en même temps qu'avec la substance de cette image latente elle-même, et aussi avec les principaux résultats de l'action prolongée de la lumière sur ces haloïdes. Il reste à prouver cette identité.

D'abord avec le produit de l'action prolongée de la lumière.

Si l'on expose à la lumière du chlorure d'argent précipité, avec excès d'acide HCl, on obtient une substance pourpre noir foncé qui, bouillie avec de l'acide azotique étendu, abandonne un peu d'argent, en même temps que sa couleur pâlit un peu et produit une matière pourpre sombre, qui ressemble entièrement à quelques-unes des formes du photochlorure décrites dans la première partie de ce Mémoire, la plupart, celles qui sont produites par l'action de l'hypochlorite de soude ou du chlorure de fer sur l'argent métallique. Cette matière présente les mêmes réactions avec l'ammoniaque que celles dont je viens de parler.

Les photochlorures brillamment colorés ne sont pas formés par l'action de la lumière sur le chlorure d'argent ; mais ces chlorures brillamment colorés peuvent cependant être formés en même temps que se produit l'action de la lumière ; la plupart des sels d'argent noircissent par l'exposition et lorsque ces produits noircis sont traités par HCl, puis, après un lavage très soigné, bouillis avec l'acide azotique étendu, on peut obtenir des résultats peut-être aussi variés que ceux dont j'ai donné la description dans la première partie de ce mémoire, comme résultant uniquement de l'action chimique pure.

L'*oxalate d'argent*, exposé pendant deux jours aux rayons du soleil, sous l'eau et en l'agitant fréquemment, se change en un noir brunâtre, qui devient un peu plus clair par le traitement avec HCl. Ce produit a été bouilli ensuite avec de l'acide azotique fort et il a pris une belle couleur de cuivre rouge foncé, l'acide ayant extrait de l'argent. Cette substance rouge se dissout aisément dans l'ammoniaque, et laisse une petite quantité de résidu noir ; de même avec l'hyposulfite de soude.

Cet examen, fait il y a déjà un an, a été nouvellement répété avec l'intention d'obtenir une détermination quantitative de la proportion d'Ag^2Cl, contenu dans le produit rouge. L'exposition avait duré presque un jour, et à la fin l'oxalate paraissait absolument noir. Après traitement par HCl, il avait pris une teinte pourpre noir. A la suite d'un lavage très soigné et de l'ébullition avec l'acide azotique étendu, qui prit une grande quantité d'argent, 12 à 15 pour 100 peut-être de la quantité totale, il avait une belle couleur noire pourpre. L'analyse a montré qu'il contenait à peu près un demi pour cent de sous-chlorure ou plus exactement 0,45 pour 100 d'Ag^2Cl.

Non seulement le chlorure rouge, ainsi obtenu de l'oxalate d'argent, ressemble d'une manière complète au chlorure rouge obtenu par des moyens exclusivement chimiques, mais encore il montre les mêmes actions avec les réactifs.

(1) *Moniteur scientifique*, livr. 549, septembre 1887, p. 1090.

Traité par l'ammoniaque, il se dissout et laisse un résidu noir; la formation de ce résidu a lieu précisément de la même manière avec les deux substances. Aussi rapidement que le précipité se dissout, le liquide devient trouble et une substance noire extrêmement belle paraît s'y former et tombe au fond peu à peu.

Traité par les dissolutions des haloïdes alcalins, le chlorure rouge, dérivé de l'oxalate d'argent exposé au soleil, demeure inaltéré, même au bout de vingt-quatre heures de contact avec le chlorure de potasse; il devient plus pâle et plus lilas dans le bromure de potassium; dans l'iodure de potassium, il devient gris. Ces réactions correspondent avec celles du photochlorure.

Le *phosphate d'argent* se range parmi les sels d'argent les plus sensibles; il noircit aisément à la lumière du soleil. En quelques heures, il devient verdâtre dans toute son épaisseur et une plus longue exposition ultérieure produit peu d'effet visible. Avec HCl, ce produit devient rapidement gris, et par le traitement avec l'acide azotique étendu, après lavage, rose pâle.

Le *tartrate d'argent* devient tout à fait noir par l'exposition au soleil. Avec HCl, il est changé en gris rougeâtre ou rose sombre. Ce produit bien lavé, et laissé au contact à froid de l'acide azotique de 1,36, passe d'abord à la nuance lavande, puis au rose pâle.

Le *carbonate d'argent* devient noir grisâtre par une exposition prolongée; puis, avec le traitement dont nous venons de parler, il fournit un photochlorure d'une teinte rose sombre.

Le *pyrophosphate d'argent*, même par une exposition de plusieurs jours au soleil d'hiver, ne noircit pas, mais prend une teinte ocreuse ou chamois. Avec HCl, la teinte passe au rose saumon et, en la chauffant quelques minutes avec l'acide azotique étendu, à une belle teinte de cuivre.

L'*acétate d'argent* a été singulièrement peu modifié par la lumière du soleil; il a paru noirâtre, mais après un examen plus complet, on l'a trouvé très peu altéré. Par le même traitement que ci-dessus, il a produit un photochlorure rose pâle.

Autant on en a examiné, les sels d'argent traités de cette manière ont tous produit un photochlorure rose ou rouge.

Ces faits peuvent servir à montrer l'identité du photochlorure avec le produit principal de l'action prolongée de la lumière sur le chlorure, et d'autres sels d'argent subséquemment convertis en chlorure. Je voudrais cependant donner un sens quelque peu limité à ce mot d'identité. Lorsque les photochlorures sont formés par différentes méthodes, sans l'aide de la lumière, on peut difficilement considérer deux de leurs formes comme absolument identiques: elles diffèrent par la couleur et la proportion du sous-chlorure, ainsi que je l'ai déjà dit plusieurs fois, mais elles diffèrent aussi sous d'autres rapports, spécialement par leur résistance aux agents chimiques. Quelques-unes des formes sont beaucoup plus aisément détruites par l'acide azotique; celles qui ont été obtenues par l'hypophosphite de soude (comme elles vont être décrites), sont parmi les plus aisément détruites par l'acide azotique. En outre, il y a variation dans le degré de résistance à l'ammoniaque.

On trouve des différences très analogues dans la stabilité des photochlorures obtenus par l'action de la lumière; quelques-unes sont beaucoup plus aisément attaquées par l'acide azotique que les autres. Le produit obtenu par l'action de la lumière sur le chlorure d'argent résiste à l'ammoniaque plus fortement que celui qu'on obtient par l'action de HCl sur l'oxalate d'argent insolé. Ce dernier est promptement attaqué. En général, je crois que les formes dont la couleur est la plus sombre sont les plus stables.

Dans un temps prochain, il sera peut-être possible de faire une distinction plus exacte entre les diverses variétés.

Je passe maintenant à la considération de l'identité existant entre les photosels et la matière de l'image latente. Mais avant d'entrer dans ce sujet, il est nécessaire de décrire une réaction qui conduit à la formation de ces photosels, quelque peu diffé-

rente des réactions précédemment indiquées, et qui sont d'un très grand poids dans la question.

L'action remarquable qu'un hypophosphite alcalin exerce sur les sels de cuivre a été décrite, il y a déjà plusieurs années, par M. Wurtz. Son action sur les sels d'argent, quoiqu'il n'y ait pas de parallélisme entre les deux, m'a mis à même de trouver la clef de quelques-unes des grandes difficultés de l'image latente.

Une solution étendue de l'hypophosphite de soude, versée sur une masse de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent, formée en l'absence de la lumière, ne produit aucun effet visible, mais nous offre la propriété d'amener ces substances à l'état où elles existent dans l'image latente. Employé en solution concentrée, et avec l'aide de la chaleur, le sel produit un photochlorure, un photobromure et un photoiodure d'argent brun pourpre.

Je décrirai brièvement ici le premier de ces composés dans le but de continuer la série des photochlorures, et je passerai ensuite à l'étude de l'image latente.

Photochlorure d'argent par l'hypophosphite de soude.

Le chlorure d'argent, récemment précipité par l'acide HCl en excès, puis très bien lavé, placé dans un flacon avec une forte solution d'hypophosphite de soude, avec application de la chaleur, commence à noircir avant que le point d'ébullition soit atteint. Une ébullition réelle de dix ou quinze minutes donne une couleur chocolat foncé. Ce produit, bien lavé et dépouillé des traces d'argent métallique par une ébullition modérée avec l'acide azotique très étendu, présente une couleur rose, rouge ou brune, dont l'intensité varie avec la longueur de l'action. Parfois se produit une teinte lavande, et c'est surtout le cas lorsque le chlorure d'argent a été précipité dans un excès d'azotate d'argent, au lieu d'un excès de HCl.

On a fait les déterminations de l'argent dans deux échantillons du produit purifié; elles ont indiqué 1,77 pour 100 de sous-chlorure dans un échantillon, et 3,53 dans l'autre.

Par l'action prolongée pendant plusieurs heures, la chaleur a produit une réduction complète en argent métallique.

Le photochlorure obtenu de cette manière offre, en général, une couleur brune ou pourpre foncé. Bouilli avec l'acide azotique, il est apte à se détruire en quelques minutes, comme d'autres en quelques heures, et à fournir un chlorure blanc, en même temps que l'acide azotique en extrait de petites quantités d'argent.

Identité des photosels avec la matière de l'image latente.

On se propose ici de montrer :

1° Que dans l'absence complète de la lumière, l'hypophosphite de sodium est capable de modifier une couche sensible d'un haloïde d'argent, exactement comme le fait la lumière, *en produisant un résultat équivalent à l'image latente formée par la lumière*, et capable de se développer de la même manière que sous l'impression réelle de la lumière;

2° Que ces deux effets, l'impression produite par l'hypophosphite, et celle produite par la lumière, se comportent elles-mêmes avec les agents chimiques de la même façon, et semblent de tous points identiques;

3° Que l'image produite par l'hypophosphite sur le chlorure d'argent donne toujours naissance à un développement positif; mais sur le bromure, soit une image directe, soit une renversée, *ces deux effets correspondent exactement à ceux de la lumière*. En outre, l'hypophosphite de soude peut être amené à renverser l'image produite par la lumière sur le bromure d'argent et, réciproquement, la lumière peut être rendue capable de renverser l'action de l'hypophosphite. Une si exacte correspondance de ces propriétés remarquables ne saurait que difficilement être fortuite.

Un haloïde d'argent, formé en l'absence de la lumière et soumis à l'action de l'hypophosphite de soude, donne naissance à une formation de sous-sel, qui se combine avec le sel normal de la manière décrite dans la première partie de ce mémoire. L'action de l'hypophosphite correspond entièrement à celle de la lumière. En ses premières phases, elle est invisible, mais peut être mise en évidence par développement dans les deux cas.

Si l'on prépare une couche de chlorure, bromure ou iodure d'argent, et si l'on y trace des marques avec une baguette en verre trempée dans la solution d'hypophosphite, ces marques peuvent être développées avec la plus extrême facilité, de la même manière qu'une image produite par exposition à la lumière.

Une manière très simple d'opérer consiste à imbiber du papier photographique avec une solution d'un haloïde alcalin, et, après dessiccation, à appliquer une solution d'argent, à laver ensuite soigneusement; le tout naturellement avec exclusion très attentive de la lumière solaire. Si la solution d'argent est acidulée par l'acide azotique, une goutte par once, le résultat est plus brillant, mais cela n'a pas d'importance. Dans tous les cas, le lavage doit être très soigné.

Les marques faites sur ce papier peuvent être développées avec l'oxalate développeur de la manière la plus facile. Si l'on fait usage d'une solution concentrée d'hypophosphite froide, on peut faire le lavage au bout d'une minute; mais on obtient une impression plus forte en laissant passer une demi-heure avant de développer. Ou l'action peut être accélérée et augmentée de puissance en posant le papier fraîchement marqué sur une surface chaude, ou mieux, en l'exposant à la vapeur avant de faire agir le développeur.

Une manière commode d'exposer à la vapeur est de poser deux lames de verre sur un petit bain d'eau entretenu bouillant, avec un espace entre elles. Dans cet espace, on garde le papier pendant deux ou trois minutes. Le papier préparé avec une solution de KCl, KBr ou KI séché, puis mis à flotter sur une dissolution acidulée d'azotate d'argent, bien lavé ensuite, est marqué avec une solution concentrée d'hypophosphite et tenu à la vapeur, pendant deux ou trois minutes, développera les marques noires comme de l'encre sur un fond blanc. L'emploi de la chaleur donne simplement un développement plus noir, mais on peut sans elle obtenir une image très vigoureuse.

(Un résultat semblable peut être obtenu par la sabstitution, à l'hypophosphite, d'une solution étendue de potasse et d'une substance organique oxydable. Avec le sucre de lait l'action est très énergique et la chaleur parfaitement superflue.)

Tels sont à la fois les premières phases de réactions qui, lorsqu'on les prolonge, en viennent à produire une formation visible de photosels colorés. Il n'est pas sans intérêt d'observer que l'hypophosphite de soude capable de produire les effets ci-dessus décrits ne possède aucun pouvoir de développement quelconque.

II.

Les deux impressions, celle produite par la lumière et celle produite par l'hypophosphite, sont modifiées semblablement par les réactifs.

Comme exemple de cette identité d'effets produits sur les deux impressions, je prends d'abord l'action de l'acide azotique.

Les papiers au chlorure, bromure ou iodure ont été exposés à une lumière diffuse modérée, sous un écran qu'on ouvre au moment convenable pour former une image latente, le chlorure et le bromure pendant quatre ou cinq secondes, l'iodure pendant vingt ou vingt-cinq; on coupe ensuite les papiers en deux moitiés, et l'une d'elles est trempée dans de l'acide azotique fort pendant cinq minutes. Ces moitiés sont alors lavées, pendant plusieurs heures, et sont finalement développées avec les moitiés qui n'ont pas eu ce même traitement. Le résultat a été: sur le chlorure d'argent, une image latente, presque comme s'il n'avait pas été tout à fait inattaqué; sur le bromure

d'argent, un peu attaquée, mais encore forte; sur l'iodure d'argent, entièrement détruite.

Des morceaux semblables des mêmes papiers ont été marqués ensuite avec de l'hypophosphite et on les a coupés par moitiés, dont l'une a été soumise à l'action de l'acide azotique, exactement de la même manière que les précédentes. Le résultat a été exactement comme avec les autres moitiés. Les marques d'hypophosphite sur la moitié du papier de chlorure qu'on avait traité par l'acide ressortirent, au développement, aussi vigoureuses que la moitié qui n'avait pas été traitée. Le papier de bromure montra ses marques affaiblies par l'acide, mais encore fortes. Sur l'iodure, aucune trace ne parut. Sous tous les rapports, le résultat a été le même : où l'un résistait, l'autre résistait de même ; ce qui détruisait l'un, détruisait l'autre.

Une autre confirmation se présente par l'action des haloïdes alcalins sur l'image latente.

Les images latentes produites par la lumière sur le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent, ont été traitées toutes à froid, par des solutions modérément concentrées de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium, pendant une demi-heure, et ont été soumises ensuite au développement. On a trouvé les trois sels d'argent capables de supporter parfaitement bien l'action du chlorure et du bromure de potassium; les images ont été quelque peu affaiblies; mais on obtint sans difficulté de vigoureux développements. Mais lorsqu'on fit usage de l'iodure de potassium, l'image latente fut totalement détruite.

L'effet visible des haloïdes alcalins sur les photosels est exactement correspondant avec leur action sur l'image latente. Le chlorure et le bromure de potassium, employés en solutions modérément concentrées et froides, ont peu d'effet, mais l'iodure de potassium les détruit sur-le-champ.

D'ailleurs, l'action de l'acide azotique, aussi bien que celles de KCl, KBr et KI, est exactement la même sur l'image latente créée par la lumière sur $AgCl$, $AgBr$ et AgI qu'elle est sur les photosels correspondants.

III.

Les impressions produites par l'hypophosphite alcalin sur le chlorure d'argent donnent toujours naissance à des images directes, plus sombres que le fond sur lequel on a pu les produire. La même substance impressionne le bromure d'argent et peut, au développement, produire soit une image directe, soit une image inverse. De la sorte, il y a parallélisme parfait avec l'action de la lumière.

L'action inverse de la lumière, appelée quelquefois solarisation, se montre elle-même comme il suit : une couche de bromure étant exposée à la lumière, en partie couverte par un écran opaque, la partie exposée reçoit une impression capable de développement, et cette impression augmente de force jusqu'à un certain point; ensuite, elle s'affaiblit et vient à un état dans lequel elle est moins susceptible de développement qu'avant l'exposition. Toutes les couches de bromure, même inexposées à la lumière, s'assombrissent dans une solution développante avec le temps. La portion qui, sous l'action de la lumière, a atteint la phase inverse, résiste à l'action réductrice du développeur mieux que celle qui n'a pas été exposée du tout, et, conséquemment, apparaît après le développement comme la lumière sur un fond sombre ; c'est, par conséquent, une image inverse. Quant à la cause de cette action, nous sommes encore entièrement dans l'obscurité. Si l'effet prolongé de la lumière était simplement de restaurer la partie atteinte dans son état primitif, nous pourrions essayer de l'expliquer en affirmant que l'action prolongée de la lumière défait son propre ouvrage. Mais le fait de la résistance à la réduction, plus grande qu'avant l'exposition, montre que certaine action de la lumière encore inconnue est en jeu. L'action inverse ne peut être due à l'oxydation comme on l'a supposé, parce que l'hypophosphite renverse et ne peut certainement oxyder.

L'action inversive de la lumière sur le bromure d'argent trouve sa contre-partie dans l'action de l'hypophosphite de soude.

Si l'on prend un papier de bromure (il est peu sensible lorsqu'en le faisant, le bromure ou la solution d'argent ont été mis le premier l'un ou l'autre, parce que, pour ces expériences sur l'image inverse, il est essentiel d'employer une solution pure et neutre d'argent, et, après avoir fait usage de l'autre solution, de laver le papier avec le plus grand soin; toutes ces opérations ayant lieu, cela va sans dire, à une lumière inactive). — Si l'on prend ce papier et si l'on y fait des marques avec une solution concentrée d'hypophosphite, et si on le plonge ensuite dans l'oxalate potassico-ferreux, on obtient un développement direct; les marques sont plus foncées que le champ.

Si nous affaiblissons ensuite continuellement la solution d'hypophosphite, nous arrivons nettement à un point où ces marques sont en développement presque entièrement indistinct du champ sur lequel on les a produites. Mais, en poussant plus loin la dilution, nous parviendrons à un point auquel les marques reparaissent, mais cette fois inversement, comme marques lumineuses sur un fond plus sombre. On obtient ce résultat avec une solution à 2 pour 100 environ. Le premier effet, dont je viens de parler, se produit avec une solution à 25 ou 30. De sorte que, selon qu'on emploie la solution d'hyposulfite plus forte ou plus faible, on obtient des effets exactement opposés.

Ici, le parallélisme est frappant, mais non pas parfait; il reste du moins à expliquer pourquoi, dans les deux cas, l'action se produit dans l'ordre inverse. Toutes les autres réactions présentent une identité parfaite.

Le temps produit aussi parfois le même effet que la dilution. Le papier marqué et abandonné pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, donnant d'abord une image directe, peut, après ce laps de temps, en donner une inverse. Cet effet est extrêmement incertain et, je crois, exceptionnel. J'ai conservé un grand nombre de pièces pendant des périodes de quelques heures à plusieurs semaines; elles ont donné au commencement et à la fin des images directes uniquement; un petit nombre est devenu inverse. — D'après l'expérience elle-même, l'effet opposé des solutions fortes ou faibles n'est pas soumis à une telle incertitude.

De plus, nous pouvons faire alterner la lumière et l'hypophosphite, et chacun renverser l'action de l'autre.

Pour mettre l'hypophosphite en état de renverser l'action de la lumière, je prends un morceau de papier du bromure d'argent, je l'expose à l'action de la lumière diffuse du jour pendant quelques secondes, puis, le portant dans une chambre obscure, je fais sur lui des marques avec une baguette en verre trempée dans une solution d'hypophosphite. Au développement avec l'oxalate potassico-ferreux, les marques apparaissent plus claires que le fond. Ou, ce qui est peut-être plus frappant, prenons deux morceaux du même papier, gardons l'un dans la chambre obscure et exposons l'autre, de 5 à 20 secondes, à la lumière diffuse, puis faisons sur les deux des marques avec la baguette en verre trempée dans une forte solution d'hypophosphite et, ensuite, après avoir laissé l'hypophosphite agir pendant quelques minutes, plongeons les deux papiers dans une solution d'oxalate potassico-ferreux. Les marques se développeront, dans un cas, foncées sur un champ clair; dans l'autre (celui de l'exposition à la lumière du jour), en clair sur un champ foncé.

Nous avons, en cette circonstance, fait imiter par l'hypophosphite l'action de la lumière; il a renversé l'image de la même manière qu'elle le serait par une exposition prolongée à la lumière. Nous allons montrer maintenant que la lumière peut être amenée à imiter l'action de l'hypophosphite et à renverser l'effet antérieurement produit par cet agent réducteur — ou tout autre.

Si l'on prend du bromure d'argent rouge ou pourpre, en le préparant avec exclusion de la lumière, et avec la même précaution que dans le cas d'une plaque sèche, si on l'étend sur du papier (le mieux, sans être indispensable, est de le mêler avec un peu de gélatine, pour le rendre capable de garder son adhérence au papier pendant les

opérations suivantes); si on le sèche et si on l'expose à la lumière sous un écran, tel qu'une pièce de carton ferme où l'on a coupé des ouvertures; si on le plonge alors dans l'oxalate potassico-ferreux, on obtient un effet très remarquable : toutes les parties exposées à la lumière prennent un développement inverse, et paraissent comme des espaces lumineux sur un fond sombre. Et cela va si loin que nous pouvons laisser durer l'exposition jusqu'à la formation d'une image visible et tout à fait vigoureuse, plus sombre que le champ, et même pendant le développement, cette partie foncée deviendra plus claire que le fond.

En réalité, j'ai un échantillon qui présente des figures presque blanches sur un fond d'un noir très intense. Avant le développement, ces figures étaient brunes sur un fond rose pourpre après l'exposition à la lumière. J'ai vu peu de résultats plus curieux que celui-ci.

De ce qui précède, il résulte que le bromure rouge, malgré l'intensité de sa coloration, est dans la même condition à l'égard de la lumière que le bromure d'argent normal, qui a reçu de la lumière une impression assez forte pour qu'aucune influence plus prolongée de la lumière puisse produire l'action inverse, à moins qu'une proportion immensément plus grande de ses molécules soit atteinte. Dans le cas de l'image latente formée par la lumière sur le bromure normal, il semble que les particules modifiées, quoique assez nombreuses pour servir de base de développement, le sont encore trop peu et trop distantes les unes des autres pour être visibles ou modifier la couleur.

Le photobromure, au contraire, offre sa masse entière composée de ces particules. Par cette raison, lorsqu'on l'expose à la lumière, celle-ci fait avancer les particules d'une phase, et les porte à l'état inverse ou « solarisé », en même temps que les parties affectées par la lumière développent moins fortement que celles qui n'y ont pas été exposées.

Ainsi, la lumière peut jouer le rôle de l'hypophosphite et l'hypophosphite celui de la lumière, avec réciprocité; l'une et l'autre peuvent produire une action directe et une inverse, et chacune peut faire l'inverse de l'autre.

Il semble donc que, dans toutes les voies si nombreuses où il est possible de comparer les photosels avec la matière de l'image latente, ces substances ont été trouvées identiques. Les preuves basées, en général, sur le développement, et spécialement sur le renversement de l'image latente, paraissent très fortes, et elles reçoivent un appui supplémentaire de l'identité parfaite des réactions offertes par les photosels et par les matières de l'image latente.

La question de l'identité des photosels avec les produits de l'action de la lumière sur les haloïdes d'argent peut, peut-être, se résoudre avec une assez grande confiance par les preuves accumulées dans ce qu'on vient de lire. Mais j'espère être en état de donner, dans un numéro prochain de ce journal, un plus grand degré d'évidence dans une nouvelle direction.

LA LUTTE CONTRE LE PHYLLOXERA PAR LE MAÏS

Dans notre numéro d'août dernier, nous avons donné (page 1013) un extrait d'une lettre adressée d'Autriche annonçant la découverte d' « un moyen à la fois sûr et économique de combattre avec succès le phylloxera ».

Ce moyen consiste à planter par ci par là des tiges de maïs; le phylloxera abandonne les vignes avoisinantes; non pas qu'il disparaisse, mais parce que la dévastation lui paraît plus facile sur le maïs dont la substance est plus tendre : il le dévore aux lieu et place des ceps.

Le moyen est sérieux : il est proposé par « trois grands vignerons du pays »; il va être

appliqué « de tous côtés, en Croatie, où le maïs pousse fort bien et que le phylloxera dévorait. »

Nous ajoutions : il semble qu'il y a là aussi quelque chose à tenter dans le midi de la France, où la vigne se trouve si tristement amoindrie.

Plusieurs journaux, l'*Autorité* entre autres, ont reproduit notre article : il n'est pas un homme au courant des désastres subis par nos vignerons depuis plus de vingt ans qui ne s'empresse de conseiller un remède aussi simple, « SUR et économique, » que celui dont nous parlons; le maïs n'exige pas de frais notables et d'ailleurs il couvre ces frais largement par sa récolte.

Nous revenons sur ce sujet pour aider nos compatriotes à combattre l'abominable insecte nommé par des hommes on ne peut plus sérieux « le plus dangereux ennemi de la France ».

Et nous nous faisons en outre un devoir de réclamer pour un Français la priorité de la pensée qui a amené cette découverte qui aura pour nous, et pour tous les peuples qui cultivent la vigne, un ensemble de conséquences d'une valeur incalculable.

Ce Français est un de nos bons chimistes, connu par une foule de travaux importants, dont nous ne citerons que ce qui a rapport à l'industrie, c'est M. Maumené. On lui doit : 1° le procédé suivi généralement dans toutes les usines pour la fabrication du sucre, ce que deux Allemands, Wahlkoff, dès 1868, et Scheibler, tout récemment, déclarent dans leurs ouvrages (fort estimés), sur la fabrication du sucre ; 2° la découverte de l'énorme quantité de potasse contenue dans le suint des moutons, découverte qu'il ne s'est pas contenté de faire dans le laboratoire, mais qu'il a mise dans le domaine industriel avec l'aide de son ami V. Rogelet, président de la Chambre de commerce de Reims : aujourd'hui le monde entier fabrique la potasse de suint par leur méthode ; 3° des perfectionnements nombreux dans le travail des vins mousseux, notamment l'indication de la nécessité de mesurer le pouvoir dissolvant des vins pour gouverner la mousse, et éviter la casse dont les désastres, autrefois si grands en Champagne, sont à peu près inconnus maintenant.

Dès l'année 1874, M. Maumené, convaincu des *défauts de toute méthode chimique*, a conseillé de rejeter les sulfocarbonates, le sulfure de carbone, etc., et de chercher le remède dans un emploi rationnel des végétaux. Le 1er septembre, il adressa, *pour prendre date*, au *Journal vinicole*, une lettre publiée le 5 du même mois et dont voici les principaux passages :

« Certaines plantes, même dépourvues de toute action nuisible sur l'homme, sur la « plupart des animaux supérieurs et sur des végétaux de genre très divers sont une « *cause d'éloignement* invincible pour quelques animaux et en particulier pour beaucoup « d'insectes.

« Il y aurait donc un remède simple, efficace au plus haut degré, coûteux au degré « le plus bas, pour faire disparaître de nos vignes le nouvel ennemi qui les menace d'une « dévastation si terrible. »

M. Maumené se proposait en outre de faire des expériences.

Depuis cette époque, plusieurs personnes ont reproduit la proposition de M. Maumené.

M. Garreau (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 83, p. 388), conseille entre autres, « une grande partie des labiées ». M. Maumené avait indiqué ces plantes et l'a rappelé dans une lettre du 9 octobre 1876 (Même volume, 704).

D'autres personnes ont eu la même pensée plus tard encore. Nous n'insistons pas.

Les raisons données par M. Maumené étaient les suivantes :

1° Le végétal protecteur a une qualité dont les agents chimiques sont absolument dépourvus, il ne disparaît pas en quelques heures (sulfure de carbone), il est durable, toujours vivant et, par conséquent, toujours en fonctions.

2° Ce végétal ne coûte en général presque rien ; ou, même, il peut donner un bénéfice.

3° Le végétal pourra agir de deux manières : ou il expulsera complètement l'insecte

par sa seule présence, ou il l'attirera sur ses propres parties et le fera mourir par un des éléments de sa sève (incapable d'ailleurs de nuire à la vigne); ou bien, il sera préféré par l'insecte dont il ne causera pas la destruction, mais il rendra la vigne tout à fait libre et capable de la végétation la plus vigoureuse.

Ces raisons nous paraissent on ne peut plus fondées.

Cette dernière condition paraît établie par le maïs et il n'est aucunement question du sacrifice de cette plante dont on tirera sans doute encore parti.

Les vignes de France auraient pu être sauvées depuis 13 ans, si l'on avait suivi le conseil de M. Maumené; à ce conseil, il ne joignait pas l'indication formelle d'une plante protectrice, il a proposé les labiées, le thym. Il ne pouvait faire plus : le phylloxera venait de nous envahir et il était évidemment impossible de désigner une plante capable de le détruire, puisque l'Amérique d'où il venait paraissait le croire innuisible. On était si rassuré de l'autre côté de l'Océan, que l'on a commencé le renouvellement de beaucoup de vignobles avec des vignes américaines.

Aujourd'hui, on sait que le phylloxera détruirait ces vignes comme les nôtres ; il est donc essentiel de trouver un remède certain. Ce remède paraît trouvé dans le maïs. M. Maumené a donc droit aussi aux sentiments de gratitude des viticulteurs.

Dr Q.

FABRICATION DE LINOLEUM ET DE TOILE CIRÉE POUR PLANCHERS A KIRKCALDY

La vaste usine de MM. John Barry, Ostlere et Ce, est située tout près de la station de Kirkcaldy. On entre d'abord dans la partie qui est consacrée à la fabrication du linoleum. C'est là que se fait la production de l'huile de lin oxydée qui forme la matière agglutinante de la matière linoleum. L'oxydation de l'huile s'effectue dans un bâtiment élevé dont la température est maintenue à un haut degré par des conduits de vapeur, et dans l'intérieur duquel sont suspendus verticalement de grands draps de tissu grossier destinés à recevoir l'huile. Au moyen de dispositions convenables au-dessus, on fait couler par intervalles de minces filets d'huile sur chaque drap, et à mesure que cette couche durcit sous l'influence de l'air chaud, on en applique une autre et ainsi de suite jusqu'à ce que chaque drap soit recouvert d'une sorte de peau d'environ 2 centimètres 1/2 d'épaisseur ; il faut 12 semaines pour obtenir ce résultat. Dès que la peau d'huile oxydée a atteint cette épaisseur, ce que l'on reconnaît à la tendance qu'elle montre à se détacher du tissu qui la soutient, on l'enlève et on commence à former une nouvelle peau.

L'huile oxydée, à sa sortie de la chambre d'oxydation, offre un aspect gélatineux assez semblable à celui de la glu et du caoutchouc, et l'opération qu'on lui fait subir ensuite consiste à égaliser ses qualités en la faisant passer à travers des rouleaux qui la pétrissent en mélangeant les diverses peaux. On incorpore dans cette huile oxydée certaines gommes et ocres et l'on fait fondre le tout dans des récipients à enveloppe de vapeur. Ceux-ci sont montés sur des axes de façon à pouvoir en déverser le contenu, complétement fondu, dans un grand moule carré, où la matière forme un épais gâteau. Lorsque ce pain est suffisamment solidifié, on le divise en plus petites portions que l'on empile avant de les transporter dans un autre local.

On obtient la poussière de liège qui forme avec l'huile oxydée la base du linoleum, en broyant des copeaux de liège, etc., entre des meules de pierre et en tamisant avec soin la poussière formée. Le mélange de cette poussière avec l'huile s'effectue dans une sorte de pétrin dont l'ouverture de décharge est munie d'un tranchant à trois lames tournant qui coupe en tranches minces la matière débitée. Ces tranches, à mesure qu'elles tombent, alimentent une machine à puissants rouleaux qui distribuent la matière

en une lame mince qui se déroule en contact avec une nappe de tissu de jute, en attachant ainsi une quantité convenable de linoleum à un matelas textile. L'épaisseur de la composition de liège ainsi appliquée varie entre 30 millimètres et 1 cent. 25; cette dernière forme le tapis de liège qui est maintenant très usité dans les bibliothèques publiques et autres lieux ou l'on évite tout bruit. Le linoleum est produit en largeur de 1 mètre 80 à 3 mètres 65, et la machine pour fabriquer la dernière largeur est nécessairement d'un caractère excessivement massif.

Une certaine quantité de linoleum sort de l'usine avec sa couleur naturelle, mais la moyenne partie est imprimée en couleur à l'huile suivant des dessins plus ou moins compliqués. Si le modèle demande un fond de couleur, on applique d'abord celui-ci, au moyen de rouleaux, dans une machine à travers laquelle on fait passer le linoleum avant de le porter à l'atelier d'impression. Dans l'usine de MM. Barry, Ostlere et Ce, l'impression se fait en partie à la main et en partie au moyen d'une grande machine à imprimer en plusieurs couleurs, construite d'après le brevet de M. J. Wright. Cette machine, qui est probablement la plus importante qui existe actuellement, a deux tambours qui ont chacun près de 30 mètres de diamètre ; ils sont placés côte à côte, séparés par un petit intervalle, et peuvent fonctionner indépendamment l'un de l'autre. Chaque tambour est d'une grandeur suffisante pour entraîner une pièce de linoleum de 91 mètres de large sur 23 mètres de long avec une longue queue entre ses extrémités fixées sur la périphérie du tambour. Parallèlement à l'axe des tambours se trouve un lourd plateau semblable à celui d'une machine à planer, et sur celui-ci une table transversale entraînant le cadre sur lequel sont montés les rouleaux imprimeurs, un rouleau pour chaque couleur du modèle. Ceux-ci n'ont que 60 centimètres de long et n'impriment par conséquent qu'un tiers de la largeur de la pièce de linoleum à chaque révolution des tambours; chaque rouleau est disposé au-dessous de celui qui est au-dessus à une distance telle que la couleur qu'il applique tombe juste à la place convenable dans le dessin imprimé par le premier rouleau. Lorsqu'une bande de 60 centimètres de large a été imprimée de cette manière sur toute la longueur de la pièce de linoleum, on arrête le tambour au moyen de la queue (que nous avons mentionné exister entre les extrémités de la pièce) en face des rouleaux imprimeurs. On déplace latéralement de 60 centimètres le cadre qui porte les rouleaux, on fait marcher le tambour et l'on obtient une seconde largeur imprimée de 60 centimètres. Une troisième opération semblable complète l'impression sur une largeur de 180 mètres. Tandis qu'une pièce de linoleum est ainsi imprimée sur un tambour, on débarrasse le tambour adjacent de la pièce terminée, et on le recouvre d'une nouvelle toute prête à recevoir les rouleaux imprimeurs; de cette manière l'opération ne chôme pas et les deux tambours servent alternativement. La machine à imprimer avec un excellent registre et des détails bien conçus est parfaitement construite et marche admirablement. Chaque tambour est mis en mouvement par une machine à vapeur à grande vitesse et indépendante du système Willan.

En dehors des nombreuses impressions qui sont faites à la machine, beaucoup d'autres sont faites à la main..Dans les cas où le dessin couvre la surface entière du linoleum, on emploie des matrices de 12,90 cent. carrés (celles pour bordures, etc., sont naturellement plus petites), elles sont en bois avec des surfaces imprimantes en cuivre. On fait passer la pièce de linoleum en œuvre sur une table (la pièce montant à travers le plancher d'un côté et pendant de l'autre) devant l'ouvrier, et la partie étendue sur cette table est entourée d'un cadre muni d'arrêts convenables, qui permettent de fixer exactement les positions des blocs imprimeurs. Derrière l'opérateur se trouvent de courtes lignes parallèles de rails dont les extrémités sont pourvues de moyens simples pour transporter d'une ligne à l'autre une série d'encriers (table à encrer) portant les différentes couleurs à employer dans l'impression. Le mode d'opérer est le suivant : Supposé que la pièce de linoleum à traiter ait une largeur de 2 mètres, et que la première couleur à imprimer soit du jaune, on porte l'encrier de cette couleur et la matrice convenable sur la ligne des rails le plus près de l'opérateur qui applique trois fois le bloc

sur la pièce de linoleum pour remplir la largeur, encrant de nouveau avant chaque application. Cela fait, l'encrier du jaune est mis de côté, et l'on imprime la couleur suivante et ainsi de suite jusqu'à terminaison du dessin. Un aide prend les encriers, les porte sur la ligne des rails près de l'opérateur dans l'ordre voulu, et les ramène par derrière sur la seconde ligne de rails pour retourner à l'opérateur. Si le dessin doit être imprimé légèrement, la simple pression de la main de l'ouvrier sur le dos du bloc est suffisante, mais si l'impression doit être plus profonde, on opère la pression au moyen d'un dispositif actionné par un simple levier et qui peut s'appliquer sur le bloc dans toutes ses positions.

Le linoleum une fois imprimé à la machine ou à la main est alors transporté dans les séchoirs, dont l'un se trouve immédiatement au-dessous du plancher de l'atelier d'impression à la main, tandis que les autres sont à côté. Ces séchoirs qui sont chauffés par des conduites de vapeur, sont d'une hauteur telle que le linoleum peut pendre du plafond en formant une seule boucle, et laissant au dessous le passage libre d'un homme debout. Le séjour dans ces étuves est de trois mois et la quantité de linoleum ainsi emmagasinée est énorme, les arrangements des chemins de fer du plancher supérieur pour l'enlever et le transporter d'un séchoir à l'autre opèrent avec une précision et une rapidité remarquables. Dans l'un de ces magasins sont installés des tables armées de couteaux pour couper les bords du linoleum, opération qui se fait à la main.

La fabrication de la toile cirée pour plancher qui occupe une autre section de l'usine en question, s'effectue par un procédé entièrement différent de celui que nous venons de décrire. Pour cet objet la base est un tissu en jute de 7 mètres 50 de large provenant d'une des fabriques de Dundee. On étend le tissu sur des cadres verticaux dans un bâtiment élevé, et l'on place deux de ces cadres alternativement avec une sorte de marchepied étroit sur les degrés duquel peut se tenir l'ouvrier pendant qu'il applique la couleur à l'huile sur le tissu. Chaque marchepied commande ainsi deux cadres d'un côté.

La couleur à l'huile, soigneusement préparée, de la consistance convenable, est donnée aux ouvriers dans des seaux, et appliquée à la main, non avec des brosses mais avec des truelles de plâtrier. Le tissu de jute reçoit ainsi trois couches d'un côté et deux de l'autre ; on laisse durcir chacune d'elles et l'on en enlève les parties rugueuses avant d'en appliquer une nouvelle. Une des surfaces est naturellement finie la première, l'on retourne alors la toile et on la fixe de nouveau sur les cadres afin de permettre le travail sur l'autre côté. Pour tourner le tissu, on en détache la moitié inférieure du cadre, on relève celle-ci et on la fixe par le bord supérieur au cadre ; l'autre moitié est ensuite détachée du cadre et tombe, laissant ainsi la totalité complétement retournée.

Le procédé que nous venons de décrire n'a fait que couvrir la toile d'un fond de couleur uniforme, et l'on imprime à sa surface des dessins absolument comme dans le cas du linoleum. Comme pour celui-ci, on coupe les bords à la main et l'on divise les larges toiles en dimensions convenables pour les diverses applications.

En raison du temps exigé pour le durcissement des diverses couches de couleur, le procédé de fabrication est très lent; aussi est-il nécessaire d'avoir des magasins d'une capacité énorme pour satisfaire à la vente considérable de ces articles.

(*Engineering.*)

La Saccharine.

La fabrique de saccharine de M. Fahlberg, List et Ce, en Allemagne, annonce dans les journaux allemands la mise en vente de ce nouveau produit. Rappelons que la saccharine, à part sa saveur extrêmement sucrée, ne jouit pas des propriétés essentielles du sucre : elle ne fermente pas, n'est pas assimilée par l'organisme animal qui la rejette intégralement, et ne constitue pas, comme le sucre de canne, un aliment. Elle n'a donc d'utilité que dans la préparation des médicaments ou des aliments destinés aux diabétiques. (*Revue de la distillerie,* 2 octobre 1887).

SUR L'ACIDE CHOLIQUE

Par F. Mylius.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1887, n° du 28 mars, p. 683.)

ACIDE IODOCHOLIQUE, NOUVEAU TYPE DE COMBINAISONS IODÉES BLEUES. COMBINAISON AVEC LE POTASSIUM.

L'acide cholique est une combinaison non saturée, car on peut y ajouter de l'eau, des alcools et de l'acide chlorhydrique (1). On ne possède jusqu'à présent aucun renseignement sur la manière dont l'acide cholique se comporte en présence des halogènes.

Le chlore et le brome ne se combinent pas avec l'acide cholique, mais l'iode donne une combinaison remarquable par sa couleur bleue, qui rappelle la couleur de l'iodure d'amidon.

Comme on ne connaît pas d'autres produits d'addition de l'iode qui possèdent une couleur bleue, il a paru intéressant d'étudier l'acide iodocholique un peu plus minutieusement qu'on n'étudie d'ordinaire les produits de substitution iodés.

Quand on dissout 0 gr. 02 d'acide cholique cristallisé, dans 0 gr. 5 d'alcool; quand on ajoute à la solution 1 centimètre cube de solution normale d'iode à 1/10 et qu'ensuite on dilue le mélange peu à peu avec de l'eau, le liquide d'abord brun se prend tout à coup en un magma foncé, constitué par des aiguilles microscopiques qui, examinées par réflexion, paraissent jaunes et douées d'un éclat métallique, mais qui, vues par transmission, présentent une coloration bleue. On peut utiliser cette réaction pour distinguer l'acide cholique des autres acides de la bile, tels que l'acide choléinique de Latchinoff, les acides conjugués de la bile, l'acide hyocholique, etc. Ni ces substances, ni les acides formés par oxydation ou par réduction de l'acide cholique ne forment de combinaisons que l'iode colore en bleu.

Voici comment on procède pour préparer de grandes quantités du corps bleu susdit: On dissout 2 grammes d'acide cholique dans 40 centimètres cubes d'alcool; on dissout 0 gr. 8 d'iode dans le liquide refroidi, on ajoute ensuite 1 gramme d'iodure de potassium en solution aqueuse concentrée et on dilue peu à peu le mélange avec de l'eau, en le remuant jusqu'à ce que la substance bleue se soit formée. En filtrant sur le filtre à aspiration, on réussit à isoler les petits cristaux du magma bleu et à les purifier par des lavages à l'eau répétés. On obtient ainsi une masse feutrée d'un éclat de bronze; on la dessèche dans le vide jusqu'à ce que son poids soit constant; quand elle est bien sèche, elle donne, lorsqu'on la broie, une poudre presque noire. Si l'on suspend cette substance dans l'eau (répartir dans 500 centimètres cubes d'eau la quantité fournie par 2 grammes d'acide cholique), il se produit un liquide d'un bleu indigo, avec lequel on peut faire les expériences suivantes :

1° Le mélange se colore en jaune quand on le chauffe dans le tube d'essai, et il se produit une dissociation de la substance; il se sépare de l'acide cholique cristallisé; il est facile de chasser l'iode par l'ébullition : il reste un mélange incolore d'acide cholique et d'eau. Quand on n'a chauffé le liquide que jusqu'à décomposition en ses éléments, sans qu'il y eût perte d'iode, ce liquide se colore en brun en refroidissant; la formation de cristaux d'acide cholique détruit le rapport qui était nécessaire entre l'acide cholique et l'iode pour la production de la substance bleue; il y a maintenant un excès d'iode qui donne lieu à la formation du corps brun. On peut, en ajoutant une solution d'iodure de potassium, régénérer immédiatement la substance bleue; on obtient le même effet en

(1) Voir les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 19, p. 369 et 2001.

éliminant par ébullition une partie de l'iode qui se trouve dans le mélange; si alors on refroidit, le mélange reprend sa coloration bleue.

2° On verse dans un gobelet de verre (1), contenant de l'eau, quelques gouttes du liquide bleu; la couleur bleue disparaît au bout de quelques instants; quand on ajoute de nouvelles quantités de liquide, elle ne disparaît qu'au bout d'un plus long laps de temps. Il s'est produit une dissociation par dilatation. Cette expérience montre, du reste, que le temps joue un rôle dans ce phénomène. On ne peut reconnaître facilement l'iode libre dans le liquide qu'en ajoutant de la solution d'amidon.

3° On ajoute au mélange une solution d'acide sulfureux; le liquide se décolore immédiatement et se trouble par suite de séparation d'acide cholique blanc. En même temps, l'iode a donné naissance à de l'acide iodhydrique; on peut provoquer cette réduction par tous les agents qui transforment l'iode libre en acide iodhydrique.

4° On verse dans le liquide bleu quelques gouttes de lessive de soude; il se produit un liquide incolore; le précipité bleu reparaît quand on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu. On se tromperait en croyant que l'acide iodocholique ait constitué une solution d'iodocholate de sodium; en même temps qu'il y a dissolution dans la lessive de soude, il y a dédoublement; il se forme du cholate de sodium, de l'iodure de sodium et de l'iodate de sodium. Ce dernier, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique, régénère de l'iode, lequel se recombine avec l'acide cholique remis en liberté et constitue la combinaison bleue.

5° Par addition de nitrate d'argent au liquide bleu, il y a décoloration et il se forme en même temps un précipité blanchâtre (iodure d'argent et cholate d'argent). Le mélange trouble est coloré en bleu par l'iodure de potassium, mais ce sel n'agit ni sur le précipité isolé, ni sur la liqueur filtrée.

6° En desséchant l'acide iodocholique dans le vide, on obtient une poudre cristalline, foncée, d'un éclat de bronze. On peut faire, avec cette poudre, l'expérience suivante : la substance se dissout en jaune dans l'éther (contenant de l'alcool). Si l'on évapore quelques gouttes de la solution sur un verre de montre en favorisant l'évaporation par la chaleur de la main, on obtient un résidu jaune qui reste d'abord amorphe; si on l'humecte par insufflation de l'haleine, il devient bleu subitement, il cristallise et prend un aspect bronzé. Le résidu jaune est la substance anhydre; en absorbant de l'eau, celle-ci acquiert les propriétés de la matière colorante bleue.

En jetant un coup d'œil sur ces expériences, on reconnaît que l'acide iodocholique est une combinaison facilement décomposable. Ces expériences reposent en grande partie sur la dissociation de la combinaison et sur la réunion ultérieure de ses éléments; elles ressemblent à celles que l'on fait ordinairement avec l'iodure d'amidon bleu.

Cette substance étant facilement décomposable, il faut quelque soin pour l'isoler; autrement, il arrive facilement que la combinaison soit souillée par de l'acide cholique libre qui y adhère.

La combinaison bleue n'est pas, comme on pourrait le croire, un simple produit d'addition d'acide cholique et d'iode; un produit de ce genre exigerait plus d'iode qu'il n'y en a dans la substance. Le corps en question, du reste, contient du potassium. L'iodure de potassium ne s'y trouve pas à l'état de mélange, mais à l'état de combinaison. C'est ce qui résulte, d'abord de l'impossibilité d'enlever ce sel de la substance par lavage à l'eau, puis de la constance remarquable de la teneur en potassium, enfin de la nécessité de la présence de l'iodure de potassium pour la production de la substance. La combinaison ne se produit pas quand on se sert d'une solution *alcoolique* d'iode; le précipité bleu ne se forme que quand on ajoute de l'iodure de potassium. On ne peut expliquer l'action de l'iodure de potassium qu'en admettant qu'il forme une partie intégrante du corps dont il s'agit.

---

(1) Le traducteur ne voit pas la nécessité d'emprunter le mot allemand *Becherglas* dont se servent quelques chimistes.

L'analyse de la substance humide a donné, pour le rapport pondéral entre l'acide cholique et l'iode, d'une part $\frac{408}{153}$ ou 159. Or, 408 est le poids moléculaire de l'acide cholique; le nombre pour l'iode comporte donc un peu plus qu'un atome (127). Les nombres trouvés indiquent le rapport de 4 molécules d'acide cholique pour 5 atomes d'iode, rapport qui serait $\frac{408}{158}$.

La substance possède donc la composition : $(C^{24}H^{40}O^{5}I)^{4}.IK(+x\,H^{2}O)$.

[Suit le tableau des résultats analytiques.]

Il semble donc qu'il y ait quatre systèmes monoatomiques $C^{24}H^{40}O^{5}.I$, retenus par une molécule d'iodure de potassium.

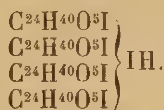
L'analyse laisse en doute la quantité d'eau de cristallisation qu'il y a dans la substance. L'expérience n° 6 déjà mentionnée prouve que cette substance contient de l'eau de cristallisation. C'est ce qui résulte aussi de ce que la substance devient jaune à 100°, mais redevient bleue immédiatement quand on l'humecte d'eau. Je n'ai pu déterminer la quantité d'eau de cristallisation ; cette quantité, du reste, doit être très petite, car la substance à 100° continue à se décomposer.

On ne connaissait pas encore de combinaisons de ce genre. On sait, par l'existence du triodure de potassium, que l'iodure de potassium est capable de former des combinaisons. Il faut admettre que, dans le cas présent, c'est l'atome d'iode combiné au potassium qui tient ensemble les groupes d'acides iodocholiques et que, par conséquent, il agit comme étant pentatomique, ainsi que dans le pentafluorure d'iode de Gove.

COMBINAISON AVEC L'HYDROGÈNE.

Si la manière de concevoir la combinaison du potassium précédemment décrite était exacte, il devait se former une combinaison correspondante d'hydrogène lorsque, dans la préparation de corps bleu, on remplacerait l'iodure de potassium par l'acide iodhydrique.

Cette conclusion s'est vérifiée. Le liquide brun, qui contient de l'acide cholique et de l'iode, devient bleu instantanément lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide iodhydrique, car il y a réunion des éléments. La nouvelle combinaison peut être isolée de la même manière que la combinaison de potassium et elle lui ressemble complètement par son aspect ainsi que par son caractère chimique. Sa composition correspond à la formule :



$$\left.\begin{matrix}C^{24}H^{40}O^{5}I\\C^{24}H^{40}O^{5}I\\C^{24}H^{40}O^{5}I\\C^{24}H^{40}O^{5}I\end{matrix}\right\}IH.$$

La formation et la décomposition de l'acide hydro-iodocholique s'expriment par l'équation suivante :

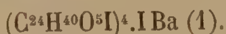
$$4\,C^{24}H^{40}O^{5} + 4\,I + HI = C^{96}H^{161}I^{5}O^{20}.$$

[Suit le tableau des résultats analytiques.]

L'acide hydro-iodocholique doit être considéré comme une sorte d'acide qui contient un atome d'hydrogène remplaçable par des métaux. On obtient les sels métalliques en se servant d'iodures quelconques, solubles dans l'eau, pour préparer la substance. On obtient ainsi, au moyen de l'iodure de zinc, de l'iodure de cadmium et de l'iodure de baryum, la combinaison de l'acide iodocholique avec le zinc, le cadmium ou le baryum. Je n'ai pu préparer les combinaisons avec le mercure ou l'argent; l'iodure d'ammonium fournit l'acide ammonio-iodocholique bleu, dont l'existence a été démontrée par un dosage d'azote ; je n'ai pas essayé si l'on réussirait à introduire aussi des bases organiques dans la molécule de l'acide iodocholique. En fait de combinaisons métalliques, je n'ai encore analysé que la suivante :

COMBINAISON AVEC LE BARYUM.

Par son mode de formation, ses propriétés et son mode de décomposition, cette substance rappelle la combinaison avec le potassium. Après dessiccation et broyage, elle forme une poudre presque noire, dont quelques parties ont un éclat métallique. L'analyse a confirmé la composition prévue :



$$(C^{24}H^{40}O^{5}I)^{4}.IBa \text{ (1)}.$$

[Suit le tableau des résultats analytiques.]

SUR L'IODURE D'AMIDON BLEU

Par F. Mylius.

(A la suite du précédent mémoire, même Recueil, p. 688.)

Lorsque l'iode s'additionne à des substances incolores qui contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, les combinaisons qui se forment sont ou incolores ou jaunes. L'iodure d'amidon fait exception à cette règle. Ordinairement, les matières colorantes bleues sont des combinaisons dont la structure chimique est compliquée. C'est ce qui a lieu aussi pour les matières colorantes contenant de l'iode, telles que la cyanine, dont la formation exige de la chinoline, de la lépidine et de l'iodure d'amyle, ainsi que pour les corps de composition analogue, renfermant de la chinaldine, que Spalteholz a étudiés, il y a quelques années, dans le laboratoire de Hofmann (2).

On croyait que, à l'encontre de ces substances, l'iodure d'amidon était un simple produit d'addition ; néanmoins, la couleur bleue paraissait indiquer qu'il devait y avoir une parenté spéciale avec ce corps.

Il est singulier que peu à peu l'opinion se soit répandue que l'iodure d'amidon n'était pas une combinaison chimique, mais un mélange d'amidon et d'iode ; cette hypothèse, pour laquelle on invoque en partie les résultats analytiques contradictoires obtenus par divers investigateurs, a été recueillie dans beaucoup de traités ; parmi les plus détaillés, je mentionnerai ceux de Kolbe, de Roscoe-Schorlemmer et de Beilstein. S'il fallait étudier l'iodure d'amidon pour réfuter cette opinion erronée, cette analyse semblait d'autant plus utile que l'on pouvait espérer obtenir par elle quelques éclaircissements sur la grandeur de la molécule d'amidon. On sait que les opinions des chimistes à ce sujet diffèrent beaucoup les unes des autres. La molécule d'amidon est exprimée par la formule :

$C^{6}H^{10}O^{5}$, selon d'anciens auteurs ;
$C^{12}H^{20}O^{10}$, d'après une opinion très répandue maintenant ;
$C^{18}H^{30}O^{15}$, d'après O'Sullivan ;
$C^{24}H^{40}O^{20}$, d'après Pfeiffer et Tollens (3) ;
$C^{36}H^{62}O^{31}$, d'après Naegeli ;
$(C^{12}H^{20}O^{31})^{5\text{ à }6}$, d'après Musculus et Gruber (4) ;
$(C^{12}H^{20}O^{10})^{10}$, d'après Brown et Heron (5) ;
$(C^{36}H^{60}O^{30})^{5}$, d'après Brown et Morris (6) ;

On incline donc à croire que l'amidon possède une molécule extraordinairement complexe. Ce qui peut avoir confirmé cette manière de voir, c'est que l'iodure d'amidon

---

(1) Ba = 68,5.
(2) Spalteholz, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 16, p. 1847.
(3) Pfeiffer et Tollens, *Liebig's Annalen*, t. 210, p. 289.
(4) Musculus et Gruber, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. 2, p. 177.
(5) Brown et Heron, *Liebig's Annalen*, t. 199, p. 165.
(6) Brown et Morris, *Liebig's Annalen*, t. 231, p. 72.

contient peu d'iode (de 3 à 7 pour 100, d'après d'anciennes recherches). Lassaigne ayant trouvé une fois 42 pour 100, Liebig attribua ce résultat à une grossière impureté du produit employé et estima que ce corps devait être mélangé d'iode. Si l'iodure d'amidon est une combinaison moléculaire du type $(C^6H^{10}O^5)^n I^2$, il faut que la molécule d'amidon ait un poids élevé, même dans le cas où l'iodure d'amidon contiendrait 14 pour 100 d'iode, comme Bondonneau l'a trouvé (1).

La découverte de l'acide iodocholique bleu (2) qui, par toutes ses propriétés, ressemble tant à l'iodure d'amidon paraissait une occasion favorable de reprendre ces recherches.

ANALYSE QUALITATIVE.

Comme on peut produire de l'iodure d'amidon bleu au moyen de l'amidon et d'une solution d'iode, personne n'a douté que l'iodure d'amidon ne soit formé exclusivement d'amidon et d'iode, et l'opinion de Guichard (3), selon laquelle l'iode s'y trouverait en combinaison avec une substance iodée, qu'il appelle iodure d'amidon incolore, n'a pas trouvé beaucoup de partisans.

L'étude de l'acide iodocholique a prouvé qu'il y a des combinaisons par addition, colorées en bleu, à la formation desquelles ne prennent part ni l'acide iodhydrique, ni ses sels, indépendamment de l'iode actif. Il fallait déterminer si l'iodure d'amidon appartient aussi à ce genre de combinaisons. J'ai trouvé qu'il en est ainsi. La formation de l'iodure d'amidon se produit par l'intervention de l'acide iodhydrique. C'est ce qui résulte des faits suivants :

1° Les solutions d'iode qui colorent l'amidon en bleu contiennent de l'acide iodhydrique ou un de ses sels ;

La formation de l'iodure d'amidon est empêchée par la présence des matières qu détruisent l'acide iodhydrique, telles que le chlore et de grandes quantités d'acide iodique en mélange acide ;

3° Une solution d'argent, Guichard l'a déjà constaté, décolore une solution d'iodure d'amidon. Quand on ajoute de l'iode au mélange, celui-ci prend une coloration jaune ; quand on ajoute de l'iodure de potassium ou de l'acide iodhydrique, le mélange se recolore en bleu (4).

Une solution aqueuse d'iode (5) ne peut pas colorer en bleu la solution d'amidon ; mais cette coloration se produit dès qu'on ajoute au mélange une trace d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium.

---

(1) Bondonneau, *Comptes rendus*, t. 85, p. 671.

(2) Voir le Mémoire précédent.

(3) Guichard, *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 115.

(4) On peut s'expliquer de la manière suivante le fait mentionné au § 3°. Le sel d'argent retire l'acide iodhydrique à l'iodure d'amidon; il se forme de l'iodure d'argent et de l'acide libre; en même temps de l'iode est mis en liberté avec de l'amidon; l'iode agit sur le sel d'argent, et il se produit de l'iodure d'argent ainsi que de l'acide iodique. Une addition d'acide iodhydrique, en présence de l'acide iodique, fournit à nouveau de l'iode libre, et les conditions de la formation de l'iodure d'amidon se reproduisent. L'action de l'acétate ou du sulfate d'argent est semblable à celle du nitrate; du reste, il ne se produit pas de précipité d'iodure d'argent, mais le mélange reste clair pendant quelque temps. Le mélange contient vraisemblablement une combinaison double de l'iodure d'argent.

(5) La meilleure manière de préparer une solution aqueuse d'iode consiste à prendre de l'iode en poudre, à le laver avec de l'eau à plusieurs reprises pour le débarrasser de l'acide iodhydrique qui peut y adhérer, à ajouter un peu d'acide sulfurique étendu et à diluer le mélange avec de l'eau. Il est absolument nécessaire d'aciduler, car l'eau pure met en liberté de la soude du verre, et celle-ci réagit sur l'iode en formant de l'iodure et de l'iodate de sodium. Une simple expérience montre qu'il en est ainsi. Dans un tube à réactif, on chauffe avec de l'eau un peu d'iode pulvérisé, jusqu'à ce que cet iode se soit évaporé ; il reste un liquide incolore, qui se colore en jaune lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique ; la coloration est produite par l'iode libre. Pour ce qui concerne l'action de l'eau sur le verre, voir Warburg et Thmori, *Annalen der Physik und Chemie*, t. 27, p. 481.

L'IODURE D'AMIDON EMPLOYÉ COMME INDICATEUR.

En prenant l'amidon comme indicateur, on emploie comme réactif de l'iode, d'après ce qui vient d'être dit, un mélange d'amidon et d'acide iodhydrique (iodure de potassium). La nouvelle conception de la nature de l'iodure d'amidon n'a aucune importance pour les opérations volumétriques, car l'oxydation de l'acide iodhydrique et la réduction d'iode fournissent également les conditions nécessaires à la formation de l'iodure d'amidon. De même, dans la réduction de l'acide iodique et dans les intéressantes expériences de Landolt (1) sur la durée de la réaction entre l'acide iodique et l'acide sulfureux, il se forme, avec de l'iode, assez d'acide iodhydrique pour que l'iodure d'amidon, bleu, puisse prendre naissance.

Ce qui prouve bien que l'acide iodhydrique est nécessaire à la production de l'iodure d'amidon, bleu, c'est qu'une solution d'amidon colorée par l'iode est le réactif le plus sensible que l'on puisse employer pour déceler l'acide iodhydrique et ses sels.

Ce réactif prend une coloration d'un bleu intense sous l'influence de l'acide iodhydrique dilué avec de l'eau dans le rapport de 1 pour 1 million. Pour la pratique, il est bon d'ajouter à la solution d'amidon, avant l'iode, une trace de solution d'acétate d'argent ; de cette façon, on est sûr d'obtenir un liquide jaune, même quand la solution d'iode à employer n'est pas absolument pure.

Il faut faire observer ici que la formation de l'iodure d'amidon dans la solution jaune d'iodure d'amidon peut être déterminée même par les substances qui transforment l'iode en acide iodhydrique ; tels sont les agents réducteurs : hydrogène sulfuré, acide sulfureux, chlorure d'étain, etc. Une très petite quantité de ces agents colore le mélange en bleu intense ; une quantité un peu plus grande produit une décoloration instantanée, l'iodure d'amidon se transformant complètement en acide iodhydrique et en amidon. Le réactif, de son côté, possède une sensibilité extraordinaire pour déceler ces substances. Il y a beaucoup de substances organiques qui colorent également en bleu le mélange jaune; telles sont l'aniline, la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, l'amidophénylemercaptan, l'hydroquinone, l'hydrojuglon, etc.; l'acide acétique et l'alcool ne produisent pas de coloration bleue.

ANALYSE QUANTITATIVE.

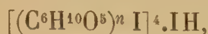
Ainsi qu'il résulte de ce qui précède, il ne suffit pas, pour déterminer la composition de l'iodure d'amidon, d'en déterminer la teneur en iode ; il faut trouver aussi combien il s'y trouve d'iode sous forme d'acide iodhydrique. J'ai commencé par déterminer le rapport entre les quantités d'iode et d'acide iodhydrique qui contribuent à la formation de l'iodure d'amidon ; il ne reste plus qu'à connaître la quantité d'iode totale contenue dans la substance pour avoir les données indispensables à la détermination de la composition de ce corps.

Lorsqu'on met de l'empois d'amidon dans une solution d'iode et d'iodure de potassium acidulée par l'acide sulfurique, il se produit de l'iodure d'amidon qui se dépose rapidement dans le liquide. Si l'on connaît la teneur du liquide primitif, on peut, par le titrage du liquide séparé du précipité bleu, déterminer facilement les quantités d'iode et d'acide iodhydrique qui ont été absorbées pendant la formation de l'iodure d'amidon.

J'ai trouvé, une fois, que l'absorption avait été de 0 gr. 15733 d'iode et 0 gr. 03933 d'acide iodhydrique ; j'ai trouvé, une autre fois, 0 gr. 17408 d'iode et 0 gr. 0461 d'acide iodhydrique. La quantité d'iode qui a été absorbée sous forme d'acide iodhydrique est à la quantité d'iode qui a été employée telle quelle, dans le premier cas, comme 1 est à 4,0, dans le second cas, comme 1 est à 3.8. J'ai obtenu des résultats analogues en recommençant l'expérience à plusieurs reprises. Comme moyenne de toutes les expériences, on a trouvé les nombres 1 et 3.95 et l'on en a conclu que le véritable rapport

(1) H. Landolt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 19, p. 1317.

était de 1 à 4. Il y a donc, dans l'iodure d'amidon, pour 4 atomes d'iode, une molécule d'acide iodhydrique. Comme la composition de l'acide iodocholique est fournie par la formule $(C^{24}H^{40}O^{5})^{4}IH$, il devient très vraisemblable que l'iodure d'amidon possède une composition analogue et que celle-ci est représentée par la formule :



$$[(C^{6}H^{10}O^{5})^{n}\,I]^{4}.IH,$$

dans laquelle l'expression $(C^{6}H^{10}O^{5})^{n}$ représente la molécule d'amidon.

Pour déterminer la quantité totale d'iode contenue dans la substance, j'ai préparé l'iodure d'amidon au moyen d'une solution claire, aqueuse, d'amidon, et d'une solution aqueuse d'iode, contenant de l'iodure de potassium. On peut filtrer le liquide bleu, sans que la substance solide se dépose ; mais, si l'on acidule fortement la solution au moyen d'acide sulfurique, l'iodure d'amidon se précipite ; il est alors facile de le filtrer et, par lavage à l'eau, de le débarrasser complètement des impuretés qui y adhèrent. L'analyse de l'iodure d'amidon desséché dans le vide a donné les valeurs suivantes :

Carbone	36.14	pour 100.
Hydrogène	5.66	—
Iode	18.47	—

Bondonneau a trouvé beaucoup moins d'iode ; il dit que la substance perd de l'iode quand on la dessèche. Il est vrai que l'iodure d'amidon est dissociable ; seulement, à la température ordinaire, il ne l'est qu'en excessivement petite quantité, puisque, au moyen de l'amidon, on peut aussi bien déceler l'iode que l'acide iodhydrique à des degrès de dilution extraordinaires ; je suis donc d'avis que la perte d'iode, pendant la dessiccation de l'iodure d'amidon, est trop petite pour avoir une influence appréciable sur le résultat de l'analyse. Néanmoins, en vue de prévenir toute objection, j'ai analysé plus tard l'iodure d'amidon à l'état humide, c'est-à-dire que j'ai déterminé le rapport entre l'iode qu'il contient et l'amidon.

J'ai arrosé d'acide sulfureux plusieurs centimètres cubes de cette substance humide. Il s'est formé un liquide incolore qui, pendant une heure, s'est troublé de plus en plus ; il s'y déposait d'épais flocons ; l'excès d'amidon se séparait lentement de la solution sursaturée. J'ai précipité l'amidon par addition d'alcool absolu et je l'ai desséché à 120° sur un filtre pesé. Le liquide filtré contenait l'acide iodhydrique ; j'ai évaporé le liquide et j'ai dosé le liquide par la méthode pondérale, au moyen de lessive de soude exempte de chlore, et volumétriquement par le procédé de Volhard. J'ai obtenu ainsi :

1°	Amidon	0 gr. 9602,
	Iode.	0 gr. 2345;
2°	Amidon (1)	0 gr. 5282,
	Iode.	0 gr. 1295.

En rapportant la quantité d'iode à la somme de l'amidon et de l'iode on obtient sans erreur possible la proportion d'iode contenue dans 100 parties d'amidon ; dans l'expérience 1, j'ai trouvé que cette proportion était de 19.65; dans l'expérience 2, elle était de 19.69.

Je n'ai cependant pas trouvé dans tous les cas une aussi grande concordance des expériences analytiques. J'ai souvent constaté que la teneur en iode était plus basse : elle était comprise entre 17 et 19 pour 100. La cause de ces variations de la teneur en iode n'est point que l'iodure d'amidon soit décomposable, car cet iodure n'est pas le moins du monde attaqué par les acides étendus, à la température ordinaire. Il faut plutôt chercher dans une autre circonstance la cause de cette décomposition : c'est qu'il

(1) La substance pour l'expérience 2° avait été obtenue au moyen d'amidon récupéré par réduction d'iodure d'amidon, ce qui prouve que la substance de l'amidon ne se modifie pas par sa transformation en iodure d'amidon.

est très difficile d'obtenir, par filtration, des solutions claires d'amidon. Ces variations peuvent provenir aussi de ce que l'amidon lui-même est décomposable sous l'influence prolongée de l'eau, ce qui fait qu'il peut être mélangé de substances ne se combinant pas du tout avec de l'iode ou se combinant avec lui en proportions différentes.

Il résulte certainement de mes analyses, qui ont accusé en moyenne 18 pour 100 d'iode environ, que l'iodure d'amidon contient plus de 18 pour 100 d'iode. Or, on a trouvé dans l'iodure d'amidon une proportion d'iode d'autant plus grande que l'analyse a été faite avec plus de soin; en réfléchissant à cette circonstance, on doit être disposé à accorder la confiance la plus grande aux nombres les plus élevés.

S'il est exact que, conformément à l'opinion mentionnée plus haut, l'iodure d'amidon renferme 5 atomes d'iode pour 4 molécules d'amidon, la molécule d'amidon contient moins de 36 atomes de carbone.

Si l'on supposait tour à tour que l'amidon eût les trois grandeurs moléculaires $C^{36}H^{62}O^{31}$ (Naegeli), $C^{30}H^{50}O^{25}$ et $C^{24}H^{20}O^{10}$, voici la proportion d'iode que renfermerait l'iodure d'amidon :

$(C^{36}H^{62}O^{31}I)^4,IH$	contiendrait. . . .	13.81	pour 100 d'iode.
$(C^{30}H^{50}O^{25}I)^4,IH$	—	16.38	—
$(C^{24}H^{40}O^{20}I)^4,IH$	—	19.67	—

On le voit, les valeurs trouvées concordent en partie avec celles qui dérivent de la formule $C^{24}H^{40}O^{20}$; elles sont en partie intermédiaires entre celles-ci et celles que l'on a calculées d'après la formule $C^{30}H^{50}O^{25}$. En conséquence, si l'on est d'avis que la molécule d'amidon est représentée par un multiple de l'expression $C^6H^{10}O^5$, on doit tenir pour vraisemblable qu'elle a la formule $(C^6H^{10}O^5)^4 = C^{24}H^{40}O^{20}$. Je suis heureux de constater que cette formule soit précisément celle que Pfeiffer et Tollens (1) considèrent comme vraisemblable, d'après une analyse très minutieuse de la combinaison de sodium et d'amidon. En embrassant, autant que faire se peut, l'ensemble des caractères chimiques de l'amidon, je ne trouve aucun fait qui soit en contradiction avec l'hypothèse de cette grandeur moléculaire; je crois plutôt qu'en concluant à une grandeur bien plus considérable de la molécule, on s'est appuyé sur des hypothèses dont l'exactitude n'est pas hors de doute.

L'amidon récupéré de l'iodure d'amidon devait être de l'amidon *soluble*; il s'est dissous effectivement, en grande partie, dans l'eau chaude; mais on observait toujours un petit résidu insoluble, qui était bien plus considérable quand la substance avait été desséchée.

[Suit le tableau des résultats analytiques assez concordants obtenus au moyen de substance desséchée dans le vide et de substance desséchée à 120°, résultats conduisant à $C^{24}H^{40}O^{20}$.]

$$\text{La composition. . . . .}\left\{\begin{matrix} C^{24}H^{40}O^{20}I \\ C^{24}H^{40}O^{20}I \\ C^{24}H^{40}O^{20}I \\ C^{24}H^{40}O^{20}I \end{matrix}\right\}IH,$$

qui est vraisemblable pour l'iodure d'amidon, correspond approximativement aux résultats de l'analyse élémentaire.

[Suit le tableau des résultats de l'analyse du composé ci-dessus : $C^{96}H^{161}I^5O^{80}$.]

La substance desséchée dans le vide paraît être anhydre; réduite en poudre, elle possède une couleur brune; quand on l'humecte d'eau, elle devient bleu foncé; l'iodure d'amidon bleu présente, quand il est sec, un aspect cuivré très sensible.

L'iodure d'amidon contient un atome d'hydrogène remplaçable par des métaux. On obtient les combinaisons métalliques en remplaçant, dans la préparation de l'iodure

(1) Pfeiffer et Tollens, *Liebig's Annalen*, t. 210, p. 289.

d'amidon, l'acide iodhydrique libre par les iodures métalliques. Quelques-unes, par exemple la combinaison avec le potassium et celle avec le sodium, sont solubles dans l'eau ; d'autres sont tout à fait insolubles : telles la combinaison avec le baryum et celle avec le zinc. J'ai analysé spécialement la combinaison de baryum ; d'après cette analyse, il me paraît très vraisemblable que ce corps possède la composition $(C^{24}H^{40}O^{20}I)^4.IBa$ (1).

CONCLUSIONS DU MÉMOIRE SUR LA RAGE

De M. G.-F. DOWDESWELL, Membre de la Société chimique de Londres,

Communiqué à la Société Royale de Londres, le 16 juin 1887,
par le professeur VICTOR HORSLEY, de la Société Royale.

« 1° Le virus de la rage dans les animaux inférieurs et de l'hydrophobie dans l'homme, réside principalement dans la substance cérébro-spinale et dans les nerfs périphériques, ainsi que dans les glandes salivaires, d'accord avec la constatation fondamentale de M. Pasteur.

2° L'inoculation de cette substance sur la cervelle d'un animal, par l'opération du trépan, produit presque infailliblement la rage infectieuse dans les lapins, et avec une période d'incubation beaucoup plus courte et moins variable qu'après l'inoculation sous-cutanée.

3° Dans un animal infecté, les tissus ne deviennent virulents que vers la fin de la période d'incubation.

4° La rage, produite de quelque manière que ce soit, dans les chiens et les lapins, est essentiellement une affection paralytique, maladie identique dans les deux animaux, et il n'existe pas de distinction constante entre la rage appelée rage mue et la rage furieuse, dans le chien.

5° L'activité du virus de la rage des rues est généralement plus grande et devient remarquablement constante, en passant par une série de lapins.

6° L'activité du virus est montrée par la durée de la période d'incubation avec laquelle elle est inversement proportionnelle, et cette circonstance peut donner un moyen de déterminer la source d'infection, en cas de mort de la rage ou de l'hydrophobie.

7° Les nombreuses substances de différentes classes essayées sur le lapin n'ont eu aucun effet constant sur le résultat de l'infection.

8° Avec les inoculations sous-cutanées avec du virus modifié, telles que les pratique M. Pasteur, il n'est pas praticable de conférer l'immunité, même contre une infection suivante, dans les lapins; et, dans ces animaux, la méthode intensive ou rapide d'inoculation est très susceptible même de produire l'infection. A cause de la propriété constitutionnelle qu'a le chien d'être réfractaire à l'infection rabique communiquée par toute méthode d'inoculation, il devient extrêmement difficile de juger les résultats des mesures curatives ou prophylactiques avec cet animal, d'après un nombre limité d'expériences. Ce n'est que par les statistiques du traitement que les résultats chez l'homme doivent être jugés.

Finalement, je dois dire que mes expériences n'avaient pas été entreprises d'abord à propos des constatations de M. Pasteur, mais l'importance fondamentale de celles-ci modifia tellement et renversa si bien mes premières idées sur cette maladie, que je fus obligé d'en faire une étude qui eut pour résultat de confirmer en plusieurs points les conclusions de l'auteur. C'est à la découverte remarquable faite par M. Pasteur du siège principal du virus, avec les effets constants et rapides de ses méthodes d'inoculation dans les lapins, que l'on doit les moyens d'étudier avec facilité et certitude les phénomènes de la rage, ce qui avait été autrefois très difficile et sans résultat. »

(1) Ba = 68,5.

INAUGURATION DU MONUMENT ÉLEVÉ A TOURS EN L'HONNEUR DE BRETONNEAU, VELPEAU, TROUSSEAU

Aujourd'hui, 30 octobre, on a célébré à Tours l'inauguration du monument élevé à la mémoire de Bretonneau, de Velpeau et de Trousseau.

La science et l'amitié avaient toujours intimement uni le maître Bretonneau, et les deux élèves Velpeau et Trousseau, la génération médicale actuelle a voulu perpétuer le souvenir de cette touchante union et l'a consacrée à jamais aux yeux de la Touraine et de la France par l'érection d'un monument à la mémoire de ces trois hommes illustres.

C'est à l'association médicale d'Indre-et-Loire qu'est due cette initiative, sur la proposition de son président le docteur Louis Thomas. Une souscription, commencée en novembre 1886, atteignit en quelques mois la somme nécessaire — environ 25,000 francs. — La Touraine, Paris, toutes les facutés et écoles de médecine de la France et même de l'étranger, s'empressèrent de s'inscrire.

Après une courte allocution du président de l'Association d'Indre-et-Loire, le docteur Louis Thomas, la parole est donnée à M. le docteur Duclos, professeur à l'Ecole de médecine, un des rares survivants des élèves de Bretonneau.

Après lui, M. le professeur Guyon, l'élève de prédilection de Velpeau, prononce l'éloge de son maître. Enfin, M. le professeur Peter termine en faisant l'éloge de Trousseau.

Nous donnons ci-après le discours de M. le professeur Guyon, que nous remercions tout particulièrement, pour le portrait si fidèle qu'il a fait d'un des membres les plus méritants de notre famille. Dr Q.

VELPEAU

Le 1er avril 1820, un jeune officier de santé prenait place dans la diligence qui faisait alors le service entre Tours et Paris. Ce modeste voyageur s'appelait Velpeau. Vous le ramenez aujourd'hui à son point de départ, pour l'unir, dans l'apothéose la plus légitime, à deux autres enfants de la Touraine. La fécondité proverbiale de votre beau pays lui permet d'être le jardin de la France et de donner à notre chère patrie des hommes capables de soutenir ou de rehausser son glorieux renom.

Ceux que vous offrez en ce moment à l'admiration respectueuse de leurs concitoyens étaient bien vôtres. Ils l'étaient par leur origine et par la communauté de vues scientifiques, nées de leur initiation première à notre science. Le médecin à l'esprit novateur, le maître éminent qui a vécu ses longs jours au milieu de vous, ainsi que les élèves dont il avait fait les confidents de sa pensée, n'ont cessé de défendre les doctrines de l'école de Tours. Ils les ont fait triompher, et l'importance des vérités médicales venues au monde sous votre égide est telle, que les progrès rapides auxquels nous avons le bonheur d'assister s'accomplissent en les confirmant. Aussi, la renommée de vos savants compatriotes est trop grande, l'éclat jeté sur la médecine et la chirurgie française trop vif, pour que la fête de votre département n'intéresse pas tous ceux qui, pleins de foi dans la puissance de l'esprit français, ajoutent au culte de son passé la confiance la plus inaltérable dans son avenir.

Si la part de Velpeau fut grande, c'est que son labeur a été immense. Le travail, le travail assidu, obstiné, sans trêve, fut, à tous les moments de sa belle carrière, son moyen, son seul moyen. Ce levier, qui permet de tout soulever, trouva son point d'appui dans une énergie invincible, dont peu d'hommes ont donné d'aussi remar-

quables exemples. Ses panégyristes à l'Académie de médecine et à la Société de chirurgie (1) l'ont hautement reconnu.

Élevé dans le petit village de Brèches, où il naquit le 18 mai 1795, prenant part, dès l'âge le plus tendre, aux travaux de la forge, seule ressource du pauvre ouvrier maréchal chargé de famille qui lui avait donné le jour, Velpeau ne perdait aucune occasion de s'instruire.

Il s'adonnait avec ardeur au travail manuel et cherchait à alimenter son intelligence. Des circonstances presque romanesques, qu'il aimait à conter, et dont il m'a dit la touchante histoire, l'amenèrent à diriger ses vives aptitudes vers la recherche des moyens de guérir. Tout d'abord, ce fut une plaie du pied droit due à des morsures de sangsues, faites alors qu'il conduisait au marais les vieux chevaux livrés à ces auxiliaires habituels de la médecine de l'époque. Les piqûres, sans cesse ravivées, prirent un si mauvais caractère, qu'il mit deux ans à guérir de sa plaie. Il en a souffert toute sa vie, malgré l'application de tous les simples qu'il expérimenta sur lui-même.

Ce fut encore une difformité congénitale des deux index, qu'il laissa toujours supposer d'origine accidentelle lorsqu'il se livra à la chirurgie, ne voulant pas permettre qu'on pût le croire « maladroit de naissance ».

Ce fut enfin l'empoisonnement par l'ellébore d'une jeune accouchée atteinte de manie puerpérale, à laquelle il avait cru devoir administrer la plante, dont ses livres lui avaient appris l'action prétendue sur la folie.

C'est même à l'occasion de cet événement que son avenir se décida. La faute du guérisseur fut réparée, grâce à l'expérience d'un habile médecin, le docteur Bodin, dont le nom dignement porté continue à inspirer une juste confiance. Le petit maréchal, vivement admonesté par le docteur, l'intéressa à tel point, qu'il le recommanda à l'un des grands propriétaires du voisinage, qui déjà lui avait donné des marques d'intérêt. A partir de ce jour, Velpeau fut admis par M. Ducam à partager les leçons données à ses enfants. Il avait déjà vingt ans. Son savoir, un instant dirigé par le curé du village, puis accidentellement par un instituteur ambulant, était surtout son œuvre propre. Il se réduisait à très imparfaitement lire, écrire et compter. Le jeune apprenti ignorait la grammaire, méconnaissait l'orthographe et, bien qu'il eût acheté de ses économies le *Traité des maladies des artisans*, et la *Médecine des pauvres*, lu et relu toutes leurs pages, sa science, hélas! était bien au-dessous de la réputation acquise au village. Les questions posées par ses protecteurs le lui démontrèrent et sa désillusion fut grande. Mais il était de ceux que les obstacles ne rebutent pas; aussi ses efforts furent tels, qu'en moins d'une année, il était en état de réaliser son rêve et d'aller étudier à Tours pour devenir officier de santé.

Il y arriva le 28 avril 1816, et entra dans le service de V. O. Gouraud auquel il était recommandé. Cependant il fallait vivre sans dépenser. Ce problème fut résolu en se logeant sous les toits et en se contentant du gros pain et du fromage, que chaque semaine lui apportait le messager du pays.

Il en fut ainsi jusqu'au moment où, devenu interne, il fut logé et nourri à l'hôpital. Le grade d'officier de santé n'était plus son seul objectif, il voulait faire ses humanités; il y parvint.

Il commençait à exercer et se préparait à se fixer dans le département, lorsqu'à la suite d'une entrevue ménagée par Bretonneau en vue d'un mariage, il déclara nettement à son maître qu'il voulait aller à Paris. Les assiduités d'un militaire auprès de celle qu'il avait été voir et observer au théâtre lui avaient donné à réfléchir et, son amour du travail prenant le dessus, il osa parler du projet qui hantait son esprit, projet abandonné pour se marier et s'établir. S'il désirait aller à Paris, c'était pour augmenter son savoir en écoutant et en voyant.

Son seul avoir était les minces économies, fruit de soins donnés à quelques malades;

(1) MM. J. Béclard et U. Trélat.

mais l'idée de vivre durement ne l'inquiétait en aucune façon, il savait la misère ! L'hôtel du Foin, rue des Abbesses, lui offrant une chambre à 7 francs par mois, le voisinage d'une caserne lui permettant d'acheter aux soldats le surplus de leur pain de munition, il avait le vivre et le logement.

Quelque faibles que fussent les dépenses, les recettes continuant à faire défaut, il eût peut être succombé dans ce rude combat pour la vie, si Bretonneau, averti, ne lui fût venu en aide, et si Jules Cloquet, qui l'avait pris en grande estime, ne l'eût décidé à accepter à l'hôpital Saint-Louis une situation d'élève logé que sa protection lui permettait d'obtenir.

Velpeau eût préféré rester libre d'aller s'instruire dans les différents hôpitaux, pour comparer et juger ce qu'il voyait. Un vaste champ d'observation lui restait encore et d'ailleurs il continuait à assister aux cours publics et même à essayer de surprendre ce qui était enseigné dans les cours particuliers, mais payants, dont il était naturellement exclu. Il écoutait au travers de la porte qu'une main charitable laissait entrebâillée.

S'instruire pour enseigner à son tour était son plus ardent désir. Jules Cloquet lui permit d'en commencer la réalisation en lui confiant huit élèves et en lui donnant à préparer son cours d'anatomie. Les succès qu'il obtint dès 1821, en méritant le prix d'anatomie et de physiologie, puis le titre d'aide d'anatomie de la Faculté, firent le reste.

Il n'y a cependant que cinq ans qu'il a quitté l'atelier, qu'il a commencé son éducation primaire; et maintenant il enseigne, ainsi que le remarque M. Béclard l'anatomie descriptive, la physiologie, l'anatomie chirurgicale, les bandages, la médecine opératoire.

Bientôt il professera la pathologie externe, l'embryologie, l'oculistique, l'obstétrique.

Sa thèse inaugurale fut soutenue en 1823 et, dès 1824, le concours le faisait agrégé en médecine.

L'enseignement de Tours l'avait fait entrer dans la voie médicale et lui permettait d'y prendre brillamment position. Il voulait cependant se consacrer à la chirurgie et dès l'année suivante publiait le premier volume de son *Anatomie chirurgicale ou topographique*, et le second avec l'Atlas en 1826. L'ouvrier d'il y a neuf ans était devenu auteur. Il l'était devenu en produisant un livre qui fait époque dans l'histoire de la Chirurgie. Pour la première fois, la science anatomique est présentée sous cette forme.

L'anatomie chirurgicale fournissait à la chirurgie opératoire aussi bien qu'au diagnostic une base nouvelle. Elle devait être un puissant instrument de progrès et répondait trop bien aux tendances positives et précises de la chirurgie française, pour que ses représentants les plus élevés, et parmi eux le successeur scientifique de Velpeau (1), n'aient pas voulu en élargir le cadre, en perfectionner les descriptions.

L'étude d'une seule partie de notre art ne pouvait suffire à ce vigoureux et énergique travailleur. Velpeau, chef de clinique dans un service qui comprenait une division d'accouchements, poursuivait les recherches qui devaient lui permettre de publier en 1833 son traité d'embryologie ou d'ovologie humaine.

A cela ne se réduisait pas son labeur; l'étude approfondie de la chirurgie et des accouchements ne lui avait pas fait perdre de vue les questions médicales. Débutant à Paris en 1820, à un moment où la doctrine de Broussais semblait imposer à son époque la médecine physiologique et le dogme de l'inflammation, Velpeau prit franchement position parmi ceux qui le combattaient ouvertement.

L'élève de Bretonneau se montrait ainsi le digne interprète du savant médecin qui avait osé affirmer la spécificité de certaines inflammations.

Il produisait des mémoires, collaborait aux grands recueils scientifiques, faisait des articles de journaux, se mesurait, dans les concours qui menaient alors au professorat,

---

(1) M. le professeur Richet, de l'Institut.

à de redoutables compétiteurs. De 1831 à 1834, il descendait cinq fois dans l'arène, pour prendre à ces grandes et pénibles luttes la part la plus brillante. Aussi lorsqu'il parut dans le grand amphithéâtre de la Faculté pour le concours de 1834, qui devait le faire professeur de clinique à la Charité, son entrée fut-elle saluée par une triple salve d'applaudissements. Le jugement du public devançait celui qu'allait formuler le jury. L'Académie de médecine, deux ans avant la Faculté, avait appelé Velpeau à siéger parmi ses membres. La toge du professeur et l'habit d'académicien avaient remplacé le tablier de cuir déposé dix-huit ans auparavant.

La suprême consécration d'une aussi brillante carrière ne devait pas se faire attendre. Le 3 avril 1843, l'Institut ouvrait ses portes au petit officier de santé qui, sans autre soutien que son énergique volonté, sans autre ressource que son ardeur au travail, s'était mis en route pour Paris, le 1er avril 1820.

Quels prodigieux efforts indiquent ces rapprochements de dates ! Combien est éclatant l'éloge qui ressort des faits qu'ils consacrent.

(M. Guyon passe ensuite en revue les principaux ouvrages de Velpeau, dont l'ensemble représente largement vingt volumes, puis il nous montre le rôle qu'il a joué, au moment où le microscope est venu transformer l'ancienne médecine.)

Velpeau accueillit tout d'abord avec empressement l'application du microscope à l'étude des tumeurs; mais lorsque ces premiers enseignements parurent témoigner contre la réalité des faits établis par l'observation, il engagea résolument la lutte. Pas plus alors qu'auparavant, il ne voulait devenir l'ennemi d'un aussi précieux auxiliaire; il s'en est toujours défendu en continuant de solliciter son concours, de favoriser ses recherches, mais ce que l'enchaînement et le caractère des symptômes lui avaient démontré être du cancer, le clinicien ne pouvait accepter qu'on le regardât comme étant d'autre nature par ce seul fait qu'une cellule spéciale, que l'on disait caractéristique, n'y était pas rencontrée. Il contestait que cet élément anatomique, cependant découvert et toujours retrouvé dans les tumeurs les plus manifestement cancéreuses, pût à lui seul les caractériser et rendre compte de leur spécificité. Il venait, preuves en mains, démontrer que celles que l'histologiste se croyait en droit de déclarer bénignes par le seul fait de son absence pouvaient, après avoir pris possession d'un point limité de l'organisme, le menacer, l'envahir tout entier si la chirurgie n'intervenait à temps.

Le livre magistral qui a servi de couronnement à l'immense production dont nous avons donné une idée sommaire montrait avec une force et une ampleur particulières quels résultats il est permis d'attendre de cette indispensable association. Le cancer, son étude, sa guérison, avaient été la constante préoccupation de Velpeau. Un travail remarqué, publié en 1825, en donne déjà la preuve. Cependant un problème de premier ordre n'était pas encore résolu. Il fallait apprendre à distinguer au lit du malade les tumeurs qui devaient demeurer dans la catégorie des cancers et celles qui méritaient d'en être séparées. Pour se rendre compte de la nécessité et des difficultés d'une pareille sélection, il est utile de rappeler que le prédécesseur immédiat de Velpeau dans la chaire de clinique de la Charité, Boyer, le grand représentant des doctrines de l'Académie de chirurgie, se déclarait, dans beaucoup de cas, incapable de distinguer, avant l'opération, les tumeurs bénignes de celles qui ne l'étaient pas et s'en remettait aux résultats ultérieurs à leur enlèvement pour se prononcer. Il était réservé à Velpeau de faire la lumière. Seul de tous les chirurgiens français, il comprit la nécessité de débrouiller le chaos des tumeurs. Ce sont les expressions dont s'est servi l'un des savants dont nous devons le plus justement être fiers, Paul Broca, pour caractériser le rôle que son éminent collègue remplit au nom de l'observation chirurgicale, dans cette grande question.

Convaincu que le cancer abandonné à lui-même détermine fatalement la mort, mais qu'il peut être arrêté dans son évolution, il étudia non seulement les caractères exacts des tumeurs qui peuvent être confondues avec lui, mais il détermina soigneusement, au point de vue clinique, les variétés de cette affection. Il fit voir qu'il en est que la chirurgie ne saurait arrêter dans leur évolution, tandis que, prises à temps, certaines

formes peuvent être curables. Aussi voulait-il que celles-ci fussent opérées sans retard et largement détruites, tandis qu'il renonçait à attaquer les autres. Et pendant qu'il montrait aux chirurgiens ce qu'ils peuvent attendre de leur intervention dans le véritable cancer, il prouvait que près d'un quart des tumeurs du sein, tumeurs si justement redoutées, n'étaient pas de mauvaise nature. Affirmation consolante qu'il nous est depuis lors permis de donner en toute certitude.

Ces idées, résultat de longues méditations sur des faits rigoureusement observés, étaient déjà consignées dans la première édition de son livre, lorsqu'il vint les défendre à la tribune de l'Académie de médecine dans la mémorable discussion de 1854.

Nous étions à l'époque où l'analyse anatomique et les recherches expérimentales, dont notre grand Bichat avait donné l'exemple, commençaient enfin à nous prêter d'une façon efficace leur concours devenu depuis si indispensable. Ceux qui, dans l'évolution qui s'affirmait nettement, soutenaient avec ardeur les droits du microscope, et celui qui, de toute la hauteur d'une expérience sans rivale, venait en sa qualité de chef reconnu de la Chirurgie française parler au nom de l'observation, réclamer pour elle dans le présent et l'avenir, comme dans le passé, un rôle qu'il ne craignait pas de vouloir prépondérant, rendaient à notre science des services égaux.

Aujourd'hui, les hommes les plus autorisés par leur vie et leur apport scientifiques peuvent proclamer, comme le faisait récemment encore l'un de ceux dont la parole a le plus de portée (1), que la Clinique seule doit diriger par des voies sûres la rénovation scientifique de la médecine par l'expérimentation, et que cette manière efficace d'assurer la valeur définitive des résultats obtenus dans le laboratoire constitue ce qu'à juste titre il appelle la Méthode française. Velpeau n'avait fait que rester fidèle aux grandes traditions dont il était le représentant le plus en vue. Il les connaissait trop bien et, depuis qu'il en avait le dépôt, avait trop ajouté à leurs richesses pour ne pas parler en leur nom et au sien. En rappelant les résultats jusque-là obtenus et la direction suivie, il invitait les chercheurs pleins d'une juste foi dans l'avenir à ne l'oublier ni à l'abandonner, quelque loin que dussent les conduire leurs savantes explorations. Nous venons de voir qu'il avait été entendu.

Il eût peut-être oublié que le monde ne demandait qu'à saluer en lui l'un des siens, à se faire parure de son illustration, si la joie d'y conduire sa fille ne l'y avait attiré. Il aimait en particulier les réunions hebdomadaires qu'il avait pris l'habitude de tenir chez lui. Il y attirait ses élèves et, comme le matin à l'hôpital, il cherchait par quelques épigrammes qui n'étaient pas toujours dépourvues d'une malice aimable, ou même par un jeu de mots, à s'attirer des réparties dont il ne dédaignait pas la vivacité. On le sentait heureux de se voir entouré de vieux amis fidèles, et d'une jeunesse qui le vénérait et l'aimait. Il jouissait pleinement de cette détente de son esprit, de cet épanouissement de ses facultés affectives et s'y complaisait.

« Je suis né vieux, j'ai vécu vieux. Je vais mourir jeune » me répondit-il un soir où je me permettais de lui faire remarquer son goût nouveau pour les délassements.

L'intégrité de son intelligence et de ses sens, l'attachement toujours aussi vif à ses devoirs éloignaient l'idée de sa disparition. Sa démarche était restée ferme, sa taille droite, et ses yeux brillants, enfoncés sous la forte saillie de l'arcade orbitaire, éclairaient toujours aussi vivement à travers d'épais sourcils son expressive physionomie. L'activité, qui avait fait sa destinée, semblait devoir prolonger sa vie au delà du terme habituel. Aussi fus-je douloureusement surpris lorsqu'il me fit la confidence d'un état qui lui infligeait souvent de cruelles douleurs et qui était, à son avis, l'indice d'un mal grave pour lequel il me faisait l'affectueux honneur de me demander des soins.

Parler de repos fut mon premier mot. C'était au cours de l'été 1867, dans sa chère campagne d'Antony, où le dimanche se passait à causer, sous les grands ombrages, de chirurgie et bien souvent aussi de sa jeunesse, à manger à l'arbre quelques fruits qu'il

(1) M. Charcot (discours prononcé aux obsèques de Vulpian le 24 mai 1887).

appelait « vivants », que Velpeau avoua ses souffrances; je ne pus obtenir qu'il se reposât plus que de coutume, c'est-à-dire du samedi soir au lundi matin. Et, pour couper court à toute insistance, il me déclara qu'il continuerait à souffrir seul, si je ne lui faisais la promesse formelle de ne rien laisser soupçonner à personne et de ne rien faire qui pût l'empêcher de mener sa vie habituelle. Son mal étant de ceux qui ne permettent pas la guérison, je respectai scrupuleusement sa volonté.

D'abord, la lutte parut tourner à son avantage; il suffit jusqu'à la fermeture de l'école à toutes les obligations du professorat, ne manqua pas une seule leçon, présida de nombreux examens. Il continuait son service à la Charité, bien que les vacances fussent commencées, et quelques illusions paraissaient possibles, lorsque le 17 août, au retour d'une courte absence, je le rejoignis au moment où il quittait son hôtel de la rue de Grenelle pour gagner à pied l'hôpital et y arriver, selon son invariable habitude, à huit heures. Je le suppliai de rentrer. « Non, me dit-il, j'ai promis à Liouville (notre si regretté collègue était alors un de ses internes) de lui faire faire une amputation, il faut que j'aille à la Charité ». Et devant mon insistance: « Je vous assure que je rentrerai immédiatement après la visite ». Il tint parole, et revint chez lui pour n'en plus sortir.

Son dernier acte fut sa visite d'hôpital et une leçon à ses élèves.

Cependant la soudaine gravité des circonstances me dégageait de ma parole; je me rendis chez Nélaton que Velpeau écoutait et qui pouvait avoir autorité sur son esprit. Il accourut; le trouva dans son cabinet étendu sur un lit de repos. Il s'étonna de ce fait anormal; il venait lui demander de voir un de ses malades en consultation; que se passait-il donc?... « Rien, répondit Velpeau, je suis allongé parce que la plaie de ma jambe s'est rouverte, et me fait mal. » Nélaton n'en put tirer autre chose.

Les accidents devaient marcher avec une terrible rapidité; les soins et la science de Barth furent impuissants à enrayer une pneumonie de mauvaise nature.

Ainsi mourut le 24 août 1867, à dix heures du matin, votre illustre compatriote. Dans toutes les phases de sa vie, il avait cru à la puissance du travail; à la lueur des dernières clartés de sa belle intelligence, il tentait encore d'inspirer cette confiance salutaire à ceux qui l'entouraient.

Il vous appartenait de consacrer de tels exemples et de perpétuer d'aussi grands enseignements. Ce sera l'honneur de votre Société médicale d'en avoir pris l'initiative. En glorifiant les mémoires qui vous sont justement chères, vous aiderez au recrutement de nos forces intellectuelles. Les nations qui veulent vivre respectées et accroître leur puissance ont besoin de s'appuyer sur elles et le devoir de les protéger dans leur essor.

Notre pays ne saurait l'oublier; la solennité d'aujourd'hui est l'éclatant témoignage de sentiments qui ne cesseront de le dominer.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 14 *septembre* 1887.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Le secrétaire donne lecture de la note de M. Oscar Scheurer sur la possibilité de remplacer, dans la fixation des mordants de fer, l'acide arsénieux par l'acide phosphoreux. L'acide phosphoreux n'agit pas, à ce point de vue, aussi énergiquement que l'arsenic, mais son action est considérable.

A ce propos, M. Camille Kœchlin fait observer que l'arsenic quadruple la fixation du fer.

M. Wild donne au comité quelques explications concernant l'ouvrage de chimie analytique soumis par M. Krechel à l'appréciation de la Société industrielle.

Les méthodes qui s'y touvent exposées sont claires et précises; d'autre part, certaines parties de l'ouvrage demanderaient à être complétées.

La séance est levée à six heures trois quarts.

Séance du 12 octobre.

La séance est ouverte à cinq heures trois quarts.

M. Gustave Schæffer, en l'absence de M. Albert Scheurer, préside.

M. Camille Kœchlin fait remarquer, à propos du procès-verbal de la dernière séance, que la fixation quadruple du fer par l'arsenic n'a lieu qu'en présence de l'alumine. Sauf cette rectification, le procès-verbal est adopté.

M. de Haën envoie au comité un échantillon de « sel d'antimoine », sel double de fluorure d'antimoine et de sulfate d'ammoniaque $SbFl^3 + (NH^4)^2 SO^4$, breveté par lui, avec prière d'essayer son application en teinture et impression. Le comité invitera M. Albert Frey, chimiste, à se charger des essais et à étudier en même temps le fluorure double d'antimoine de sodium, $SbFl^3 + NaFl$, de MM. R. Kœpp et Ce, à Oestrich.

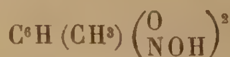
M. Albert Schlumberger, de Paris, envoie une note sur le mica trempé et son application à l'impression des papiers peints. Cette note est accompagnée de très beaux échantillons, montrant le parti que l'on peut tirer de ce nouveau produit. A la demande du comité, M. Breuer en étudiera l'application à l'impression des tissus. La note de M. Schlumberger et les observations de M. Breuer seront publiées ultérieurement.

M. Binder lit un long mémoire résumant les beaux travaux de M. R. Benedikt, de Vienne (Autriche), sur les huiles, et en particulier sur les huiles pour rouge turc, appelées sulfoléates.

Le comité remercie M. Binder de cette intéressante communication et demande l'impression de son travail au Bulletin.

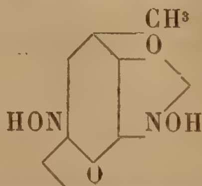
A la demande de MM. Binder et Nœlting, le comité demande à la Société de faire l'acquisition de l'ouvrage de M. Schultz *Die Chemie des Steinkohlentheers*. Cet excellent ouvrage, renfermant tout ce qui a été publié d'important sur les dérivés du goudron de houille, sera consulté avec intérêt par tous ceux qui s'occupent de la fabrication et de l'application des matières colorantes artificielles.

M. Nœlting présente, de la part de M. St. de Kostanecki, une note sur la dinitrosocrésorcine



$$C^6H\,(CH^3)\left(\begin{matrix}O\\NOH\end{matrix}\right)^2$$

qui se prépare par l'action de l'acide nitreux sur la crésorcine $C^6H^3\,(CH^3)\,(OH)^2$, 1, 2, 4. Ce dérivé qui, dans ses réactions et propriétés, montre la plus grande analogie avec la dinitrosorésorcine, ne peut avoir que la formule développée suivante :



dans laquelle les deux groupes oximes NOH sont voisins des deux atomes d'oxygène. La dinitrosorésorcine doit avoir forcément une constitution analogue. Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

M. Nœlting présente la rédaction complète des travaux entrepris par lui en commun avec M. Stricker, sur les phénols monoïodés et sur les azoxylènes.

Le comité demande également l'impression de ces travaux au Bulletin.

La séance est levée à sept heures.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 17 octobre. — Catalogue de l'Observatoire de Paris. Note de M. Mouchez.

« Le Catalogue de Lalande, comprenant les positions de 47,390 étoiles observées sous la direction de cet habile et infatigable astronome à son observatoire de l'Ecole militaire, de 1791 à 1800, a été à juste titre considéré jusqu'ici comme un des documents fondamentaux les plus utiles de l'astronomie moderne.

« Mais les changements survenus avec le temps dans la position de beaucoup d'étoiles et les nécessités croissantes de la science exigeant une précision de plus en plus grande dans les observations diminuaient sensiblement chaque jour l'utilité de ce grand travail, et, en 1854, Le Verrier se décida à en entreprendre la revision. Pour obtenir toute la précision reconnue aujourd'hui nécessaire, il fixa à trois observations de déclinaison et trois observations d'ascension droite la détermination de chaque étoile ; c'était, sans doute, une très juste appréciation des besoins actuels de l'astronomie, mais c'était un énorme travail de 300,000 observations méridiennes qu'il imposait à l'Observatoire de Paris, et qui, pour être faites dans de bonnes conditions, devaient être assez rapidement exécutées.

« Malheureusement, le ciel parisien, peu favorable en général aux longues séries d'observations, les moyens insuffisants dont disposait Le Verrier et les importants travaux de mécanique céleste auxquels il consacrait alors la plus grande partie de son temps, ne lui permirent pas, à son grand regret, de pousser la revision du Catalogue de Lalande avec toute l'activité nécessaire, et quand je fus appelé à l'honneur de lui succéder, en 1878, il n'y avait guère que le tiers des observations nécessaires faites pendant ces vingt années, en utilisant même celles de la direction d'Arago, de 1837 à 1853.

« Il était indispensable de poursuivre beaucoup plus vigoureusement l'achèvement de cette œuvre si vivement désirée par tous les astronomes.

« Faisant appel alors à toute l'activité de notre personnel, appliquant à ce service le nouveau beau cercle méridien dû à la générosité de M. Bischoffsheim et le personnel de l'école d'astronomie dont j'avais obtenu la création en 1879, il fut possible de donner à notre service méridien une impulsion assez grande pour porter à 25,000 ou 28,000 le nombre des observations méridiennes annuelles, qui n'avait été en moyenne, jusque-là, que de 6,000 à 8,000.

« La comparaison de nos résultats avec ceux que les astronomes français ont obtenus à la fin du dernier siècle met en pleine lumière la grande précision des observations de Lalande et de ses collaborateurs avec des instruments qui, aujourd'hui, nous paraîtraient bien défectueux. C'est un résultat que nous constatons avec une patriotique et légitime satisfaction.

« J'espère que le nouveau Catalogue de l'Observatoire de Paris fera honneur à notre laborieux personnel et ne sera pas moins apprécié de tous les astronomes, ni moins utile à la science que ne l'a été depuis le commencement du siècle celui du grand astronome français dont nous n'avons fait que suivre les traces, tout en complétant l'œuvre entreprise par mon illustre prédécesseur. »

— Préparatifs d'exécution de la Carte du Ciel. Note de M. Mouchez.

« Je crois devoir faire connaître à l'Académie que les préparatifs de l'exécution de la Carte du Ciel et des diverses prescriptions votées par le congrès astro-photographique d'avril se poursuivent partout activement.

« Les études et les expériences préliminaires se font par les savants qui ont bien voulu s'en charger, et j'ai déjà reçu l'avis que dix lunettes photographiques conformes

au modèle de celle de Paris, adopté par le congrès, sont actuellement en construction; elles seront toutes terminées l'année prochaine ou, au plus tard, au commencement de 1889. »

— Sur la théorie des déversoirs épais, ayant leur seuil horizontal et évasé ou non à son entrée, par M. J. Boussinesq.

— Des formules de dimension en électricité et de leur signification physique, par M. G. Lippmann.

— Recherches sur le drainage, par M. Berthelot.

« Dans le cours des études relatives à la fixation de l'azote par la terre végétale, études poursuivies depuis plusieurs années à la station de chimie végétale de Meudon, j'ai été amené à comparer les apports en azote combiné, dus à la pluie et à l'atmosphère, avec les déperditions produites par les eaux de drainage (*Comptes rendus*, t. 104, p. 208). Il me paraît utile d'y revenir avec détails et nouvelles expériences, à cause de l'importance du résultat qui s'y manifeste, à savoir que : *Les eaux de drainage, provenant de la pluie, enlèvent au sol nu une dose d'azote combiné très supérieure à celle que l'atmosphère et spécialement l'eau pluviale peuvent lui apporter*.

« La démonstration, dans mes expériences, prend un caractère de netteté complète, parce que j'opère sur une masse de terre limitée, de dimensions rigoureusement connues, et renfermée dans un pot qui la met à l'abri des infiltrations illimitées du sol environnant, ainsi que des pertes ou gains mal définis qui pourraient en résulter. J'ai opéré aussi en présence de la végétation, condition qui rend les résultats plus variés. Enfin j'ai employé tantôt une terre renfermant ses nitrates naturels, tantôt une terre dépouillée de ses nitrates par lessivage, au début des expériences. »

Suivent les expériences, six pages du *Compte rendu*.

— Dyalité du cerveau et de la moelle épinière, d'après des faits montrant que l'anesthésie et l'hypernesthésie, la paralysie et les états variés d'hypothermie et d'hyperthémie, dus à des lésions organiques du centre cérébro-spinal, peuvent être transférés d'un côté à l'autre du corps. Note de M. Brown-Séquard.

— Du chauffage des cidres. Note de M. G. Lechartier.

« Les expériences de M. Pasteur ont prouvé toute l'importance du chauffage pour la conservation des vins. Appliqué aux cidres, le chauffage peut avoir une influence considérable sur le développement de leur consommation.

« Le plus souvent, après la transformation totale du sucre en alcool, le cidre devient rapidement le siège d'une fermentation acétique. D'autre part, dans les grandes villes, le consommateur accepte difficilement les cidres parés et durs, et si la vente du cidre y est très active en hiver et au printemps, elle diminue rapidement à partir de l'été, à une époque où ils seraient demandés en quantités très fortes, s'il avaient conservé leurs qualités primitives.

« Les premiers essais de chauffage pratiqués sur le cidre n'ont fourni que des résultats contradictoires peu favorables à son emploi. Il était nécessaire d'effectuer des expériences probantes. Il fallait, en outre, reconnaître si l'on peut effectuer le chauffage du cidre sans en altérer la saveur. De plus, si cette saveur se trouvait modifiée, on devait chercher le moyen de restituer au liquide, en temps opportun, ses qualités premières...

« Dans tous les cas, que le cidre ait été chauffé en bouteilles bouchées ou dans un appareil, pour être ensuite conservé en tonneau, il se développe dans sa masse une saveur spéciale, qui rappelle celle des fruits cuits. C'est un défaut que l'on ne saurait éviter dans cette première opération et qui aurait eu pour conséquence de faire proscrire le chauffage pour la conservation des cidres si nous n'avions trouvé le moyen simple et pratique de faire disparaître cette saveur de cuit.

« Le 16 avril 1887, nous remplissions des barils de 25 à 30 litres avec du cidre chauffé à une température comprise entre 60° et 65°. Les barils ont été bondés et on les a conservés jusqu'au 14 juin sans y toucher. A cette date les cidres possèdent une saveur

de cuit caractéristique; ils n'avaient subi aucune modification provenant de l'action de ferments alcoolique ou acétique.

« Nous avons mélangé au contenu de chaque baril une bouteille du même cidre non chauffé. Une fermentation alcoolique régulière s'est produite de nouveau dans la masse du liquide. Le 9 juillet suivant, nous constations que le cidre avait perdu toute saveur de cuit et avait repris sa saveur primitive; le 11 juillet, une partie du cidre ainsi rétabli était mis en bouteille. Au mois de septembre, le cidre était mousseux, avec une saveur normale.

« En résumé, nous avons eu la preuve qu'il est possible, en appliquant le chauffage au cidre, après le premier soutirage, de détruire toute fermentation dans sa masse et de le conserver pendant un certain temps avec les qualités de douceur qu'il possède à ce moment, et que si, dans cette opération, il prend une saveur de cuit, on la fait entièrement disparaître en rétablissant la fermentation avant de le livrer à la consommation. »

— M. Cosson offre à l'Académie le deuxième volume de son ouvrage intitulé : « *Compendium floræ atlanticæ*, etc. »

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure de M. le docteur Mesnet, portant pour titre : « Considérations générales sur les fausses rages. — Observations de délire aigu hydrophobique. Hôpital Saint-Antoine (1872). »

— Observation de la nouvelle planète 270 Peters, faites à l'Observatoire de Paris, par M. G. Bigourdan.

— Sur un principe de l'électrodynamique. Note de M. Emile Mathieu.

— Sur la dispersion rotatoire magnétique. Note de M. P. Joubin, présentée par M. Mascart.

— Enregistrement mécanique et automatique des signaux transmis par les télégraphes et les projecteurs optiques. Note de M. E. Ducretet, présentée par M. E. Perrier.

— Courbes magnétiques isoclines. Deuxième mémoire de M. C. Decharme.

— Sur un nouveau mode de formation des safranines substituées. Note de MM. Ph. Barbier et Léo Vignon. — Les auteurs promettent une seconde note. Nous l'attendrons et publierons les deux *in extenso*.

— Echanges gazeux pulmonaires dans la respiration de l'homme. Variations de l'azote. Note de MM. F. Jolyet, J. Bergonié et C. Sigalas, présentée par M. Bouchard.

— Recherches sur l'origine bovine de la scarlatine. Contagion de la vache à l'enfant. Note de M. Picheney.

« Des médecins anglais ont été amenés, dans ces dernières années, à cette conclusion inattendue que la scarlatine avait souvent, sinon toujours, pour première origine, le lait de vache, quand l'animal est atteint d'une maladie encore mal définie, dont un des symptômes est souvent l'existence, sur le pis et les mamelles de la vache, d'ulcérations commençant par de petites papules qui s'agrandissent, s'ulcèrent et s'accompagnent d'une tuméfaction entourée d'une zone d'induration. Une fois produites, ces papules se recouvrent d'une croûte qui se dessèche, s'exfolie et ne laisse pas de trace apparente. Les animaux maigrissent, leur respiration est oppressée et, si on les fait abattre, on trouve leurs poumons, leurs reins et leur foie fortement congestionnés.

« Le docteur Klein pense que le lait ne renferme pas de micro-organismes, mais que ce liquide s'infecte d'un parasite microbe au moment où l'on trait la vache dont le pis est ulcéré. Les ulcères et les autres désordres que nous venons de citer seraient dus à ce microbe dont le lait, après la traite, serait un excellent milieu de culture. Ce microbe donnerait la scarlatine à l'homme par l'intermédiaire du lait ainsi contaminé au moment de la traite. »

Suivent des observations confirmatives de cette opinion.

— Etude des déplacements du centre de gravité dans le corps de l'homme pendant les actes de la locomotion. Note de M. Demeny, présentée par M. Marey.

— Morphologie des membres locomoteurs chez les vertébrés. Note de M. Durand (de Gros), présentée par M. Marey.

— Contribution à la technique des bactériacées. Note de M. Kunstler, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur la durée variable de l'évolution de la tuberculose. Note de M. G. Daremberg, présentée par M. Verneuil.

— Sur le système de la ligne latérale des lepadogasters. Note de M. Fréd. Guitel, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— De la fonction photogénique chez le *Pholas dactylus*. Note de M. Raphael Dubois, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Structure et valeur morphologique des cordons souterrains de l'*ultricularia montana*. Note de M. Maurice Hovelacque, présentée par M. Duchartre.

— M. G. Faurie adresse un complément à sa note précédente, sur la réduction de l'alumine, de la silice, de la magnésie, etc. Rien autre au *Compte rendu*.

Séance du 24 octobre. — Sur une forme de déversoir en mince paroi, analogue à l'ajutage rentrant de Borda, pour laquelle le relèvement de la face inférieure de la nappe liquide, à la sortie du déversoir, peut être déterminé théoriquement. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur le naphtol, comme médicament antiseptique. Note de M. Ch. Bouchard.

« Je désire entretenir l'Académie de recherches que je poursuis déjà depuis deux années et qui m'ont amené à introduire dans la thérapeutique un nouvel agent antiseptique, le naphtol β. Ce n'est pas que ce naphtol n'ait déjà été employé comme médicament, ni qu'on ait ignoré jusqu'à ce jour ses propriétés antiseptiques, mais son usage était resté limité au traitement local de certaines maladies de la peau. Il était employé associé à des savons ou à des onguents; encore n'en usait-on qu'avec une extrême réserve, en raison de son excessive toxicité. On ne l'avait pas encore administré à l'intérieur.

« J'ai déterminé et mesuré le pouvoir antiseptique du naphtol et son pouvoir toxique; et de cette double notion j'ai été amené à conclure que le naphtol mérite, pour certains objets, d'être préféré à tous les antiseptiques actuellement connus. Ce qui lui vaut cette supériorité, c'est sa très faible solubilité.

« Pour désinfecter une surface facilement accessible, les antiseptiques solubles suffisent et l'on n'a que l'embarras du choix; pour pratiquer l'antiseptie générale, il faudrait de toute nécessité un antiseptique soluble; mais on n'en possède pas encore qui puisse être introduit dans le sang à dose suffisante pour entraver la vie des microbes sans compromettre la santé ou la vie du malade.

« Pour l'antiseptie dans l'épaisseur d'un tissu ou pour celle des cavités difficilement accessibles, où l'on ne peut pas pratiquer des lavages continus, les antiseptiques insolubles, ou du moins difficilement solubles, peuvent seuls être employés avec avantage. Ils doivent être préférés pour le traitement interstitiel de certaines maladies de tissus, pour l'antisepsie des cavités séreuses, et surtout pour l'antiseptie du tube digestif que j'ai surtout en vue dans cette étude. Seul, un antiseptique insoluble, soustrait à l'absorption par son insolubilité, restera partout présent dans toute la longueur du tube digestif et pourra être administré à dose suffisante pour rendre impossible toute fermentation, sans qu'on ait à redouter son action générale sur l'économie dans laquelle son insolubilité l'empêche de pénétrer. Ce sont là les raisons qui m'avaient fait préférer le salicylate de bismuth et l'iodoforme; ce sont celles qu'a invoquées Rossbach quand il a appliqué la naphtaline à l'antisepsie intestinale.

« Le naphtol n'est soluble dans l'eau qu'à la dose de 0,2 pour 1000. On peut en dissoudre, par litre, 0 gr. 33 dans l'eau contenant 1 d'alcool pour 1000 ; 1 gramme dans l'eau contenant 50 d'alcool pour 1000; 2 grammes dans l'eau contenant 200 d'alcool pour 1000. C'est dire que le naphtol est l'un des médicaments les plus insolubles.

« Quelle est sa valeur antiseptique? Je l'ai étudiée en cultivant onze microbes différents, comparativement dans des milieux nutritifs additionnés de naphtol en proportions variées, et en déterminant la proportion de naphtol qui retarde, entrave ou empêche le développement de chaque microbe, ou qui restreint ou supprime l'un de ses actes fonctionnels.

« A la dose de 0 gr. 33 pour 1000 de substance nutritive, liquide comme les bouillons ordinaires, ou solidifiée par la gélatine ou par l'agar, le naphtol empêche complètement le développement des microbes de la morve, de la mammite de la brebis, du choléra des poules, du charbon bactéridien, du microcoque de la pneumonie et de deux organismes de la suppuration, le *Staphylococcus albus* et le *Staphylococcus aureus*.

« A la même dose, il retarde beaucoup le développement du bacille de la fièvre typhoïde dont les cultures restent très pauvres, et il entrave un peu la germination du bacille de la tuberculose. J'ajoute que l'urine agitée avec le naphtol en poudre, puis filtrée et exposée à l'air, ne fermente pas; que la matière fécale humaine, qui amène une putréfaction très rapide des liquides de culture, ne fait apparaître qu'un léger louche dans les bouillons additionnés de 0 gr. 40 de naphtol par litre; que les matières organiques en pleine putréfaction, placées dans l'eau additionnée de 0 gr. 20 de naphtol par litre, cessent de se putréfier et perdent rapidement leur fétidité.

« J'ai pu rendre la démonstration plus précise et plus saisissante en cultivant, dans des milieux naphtolés, deux microbes qui sécrètent des matières. L'un est le bacille découvert par Gessart et qui fabrique la pyocyanine, l'autre est un microbe qui est peut-être nouveau et qui a été découvert par MM. Charrin et Roger dans l'intestin du lapin ; il sécrète une matière verte d'une très belle fluorescence.

« Je soumets à l'Académie quatre tubes qui ont été ensemencés en même temps, il y a trois jours, avec la même quantité d'une même culture du bacille de la pyocyanine ; chacun de ces tubes contient la même quantité de matière nutritive solidifiée par l'agar-agar. Le premier, qui n'est pas additionné de naphtol, montre une végétation abondante, et s'est coloré dans toute son épaisseur par la pyocyanine.

« Un second tube dont le contenu renferme 0 gr. 40 de naphtol pour 1000 a donné une végétation moins étendue; mais, quoique le microbe y soit fort abondant, on peut voir qu'il n'a pas sécrété de pyocyanine.

« Dans un troisième tube qui a reçu 0 gr. 53 de naphtol pour 1000, on distingue à peine quelques colonies de microbes qui n'ont pas donné de traces de pyocyanine.

« Dans un quatrième tube, enfin, qui a été additionné de 0 gr. 66 de naphtol pour 1000, il n'y a pas la moindre apparence de végétation.

« Les cultures du microbe intestinal qui fournit le vert fluorescent donnent une démonstration aussi frappante.

« Dans le tube qui ne contient pas de naphtol, végétation abondante et fluorescence très marquée; à 0 gr. 40 de naphtol pour 1000, végétation plus restreinte et fluorescence très faible; à 0 gr. 66 de naphtol pour 1000, végétation presque nulle et absence totale de fluorescence.

« Ces deux derniers microbes sont, on le voit, plus résistants en présence du naphtol que les microbes pathogènes.

« Je fixe à 0 gr. 40 pour 1000 la dose à laquelle le naphtol exerce d'une manière évidente son action antiseptique sur un microbe déterminé, le bacille pyocyanogène, qui m'a servi pour établir comparativement le pouvoir d'autres antiseptiques. Pour produire sur ce bacille la même action entravante, il faut, par litre de culture, 0 gr. 025 de biiodure de mercure, substance réputée l'une des plus antiseptiques. Le biiodure de mercure est donc seize fois plus antiseptique que le naphtol. De la même façon, on arrive à établir que l'acide phénique l'est cinq fois moins, la créosote quatre fois moins,

Il est bien entendu que ces chiffres, relatifs au pouvoir comparatif des diverses substances antiseptiques, ne sont valables que si l'on fait agir ces substances, non seulement sur des microbes de même espèce, mais sur des microbes de même vitalité, puisés au même moment dans la même culture, et semés en même temps et en même quantité dans le même lieu nutritif qui sera ensuite soumis pendant le même temps à la même température.

« Le biiodure de mercure étant fort peu soluble et étant seize fois plus antiseptique que le naphtol, on pourrait croire qu'il mérite d'être préféré à ce dernier. Il le mérite assurément pour certains usages spéciaux, mais non pour l'antiseptie intestinale. En effet, en faisant ingérer à un lapin 0 gr. 015 de biiodure de mercure, on peut parfois provoquer la mort, tandis que l'on n'arrive pas à produire ce résultat quand on ne fait ingérer une dose de naphtol supérieure à 3 gr. 80 par kilogramme d'animal, ce que nous pouvons exprimer en disant que le naphtol, par la voie stomacale, est 253 fois moins toxique que le biiodure.

« Il en résulte que, si l'on administre le naphtol et le biiodure à des doses physiologiques équivalentes, c'est-à-dire capables de faire courir un même risque à l'animal, la dose de naphtol employée sera capable de stériliser quatorze à quinze fois plus de manières que la dose correspondante de biiodure; ce qui revient à dire que le naphtol a une valeur thérapeutique quatorze à quinze fois plus grande que le biiodure.

« D'après ce qui précède, la dose de naphtol capable d'être toxique pour un homme de 65 kilogrammes serait voisine de 250 grammes. Or, 2 gr. 50 de naphtol par jour suffisent pour réaliser l'antisepsie intestinale.

« Introduit sous la peau, le naphtol n'est guère plus dangereux; 1 gr. 55 en solution alcoolique saturée produisent l'albuminurie; la mort résulte de l'injection de 3 grammes par kilogramme d'animal.

« En présence d'une si faible nocuité de cette substance, on se demande comment a pu s'établir la légende de la toxicité du naphtol qu'on dit être capable de produire l'hémoglobinurie, les vomissements, les syncopes, les convulsions éclamptiques. Tout n'est pas faux dans ces accusations. Jamais chez les animaux, même chez ceux que j'ai réussi à tuer par l'énormité des doses, je n'ai observé l'hémoglobinurie; mais j'ai pu produire, à l'aide de certains artifices, l'albuminurie, les secousses musculaires rythmées des pattes, des lèvres et des paupières, la salivation, le coma, la perte des réflexes oculaires, l'arrêt de la respiration et la mort avec conservation des mouvements du cœur. Mais jamais je n'ai obtenu le moindre de ces effets quand je n'ai pas fait ingérer au delà de la dose quotidienne de 1 gr. 10 par kilogramme. Il est vrai que ce qui empoisonne ce n'est pas ce que l'on ingère, c'est ce que l'on absorbe, c'est ce qui pénètre dans le sang. Or, le naphtol introduit dans le sang à l'état de dissolution est toxique à peu près au même degré que la quinine et l'acide phénique.

« La difficulté est de faire cette introduction.

« Quand on injecte dans les veines périphériques une solution alcoolique de naphtol, la précipitation se fait immédiatement, et l'animal meurt d'embolies capillaires du poumon.

« Si l'on pratique l'injection par une veine intestinale, de manière que les cristaux trouvent dans le foie des capillaires qui les empêcheront d'arriver jusqu'aux poumons, on produit une suppression plus ou moins considérable de l'action du foie, qui cesse de recevoir en totalité ou en partie le sang de la veine-porte, et les phénomènes se compliquent des accidents graves que produit la ligature de la veine-porte.

« Enfin, en dissolvant le naphtol dans l'alcool et en diluant par la glycérine, puis en ajoutant le mélange à l'eau chaude, j'ai pu injecter, avant refroidissement complet, des solutions au millième et même au centième. Les premières secousses convulsives se produisent à partir du moment où l'animal a reçu 0 gr. 05 de naphtol par kilogramme. La mort arrive à 0 gr. 08 par kilogramme.

« Dans le cours de ces essais de la toxicité de naphtol introduit à l'état de dissolution par la voie intra-veineuse, j'ai reconnu, ce qui est établi déjà pour un si grand

nombre de substances toxiques, surtout depuis les travaux de M. Roger, que le foie diminue la toxicité du naphtol. Pour obtenir les mêmes effets physiologiques, il faut injecter dans la veine-porte une fois et demie ce qu'on injecte dans les veines périphériques. Ce fait s'explique facilement, le naphtol s'éliminant par les urines, en partie à l'état de naphtol sulfoconjugué, qui est fort peu toxique, et la combinaison sulfurée ayant lieu, suivant toute vraisemblance, dans le foie.

« Il restait à déterminer quels effets pourraient résulter de l'introduction, dans le tube digestif, du naphtol à l'état de dissolution.

« Une solution de naphtol au centième dans l'alcool, la glycérine et l'eau en telles proportions que l'action toxique ne puisse être imputable ni à l'alcool, ni à la glycérine, produit les phénomènes de l'intoxication, tels que je les ai décrits plus haut, quand on a fait ingérer plus de 0 gr. 40 de naphtol par kilogramme, ce qui ferait 26 grammes pour un homme de 65 kilogrammes. On voit que si la totalité des 2 gr. 50 de naphtol qui suffisent pour réaliser chez l'homme l'antisepsie intestinale venait à être dissoute dans le tube digestif et absorbée, le sang ne recevrait encore que la dixième partie de ce qui est nécessaire pour produire l'empoisonnement.

« Étant connus le pouvoir antiseptique du naphtol et son pouvoir toxique, on peut maintenant le comparer aux autres antiseptiques insolubles. Cette comparaison ressort du tableau suivant :

	Dose antiseptique.	Dose unique toxique.	Dose quotidienne toxique.
	Pour 1000.	gr.	gr.
Iodoforme	1,27	0,50	0,05
Iodol	2,75	2,17	1,24
Naphtaline	1,51	3,40	1,00
Naphtol β	0,40	3,80	1,10

« La conclusion est évidemment que le naphtol mérite d'être préféré aux autres antiseptiques insolubles, au moins pour réaliser l'antiseptie intestinale. »

Pends-toi, Germain Sée ! tu n'a pas trouvé le naphtol β.

— Sur un œil anal larvaire des gastéropodes opisthobranches, par MM. H. de Lacaze-Duthiers et G. Pruvot.

— Des diverses manières d'être mixtes des feuilles des crucifères qui appartiennent à ce type, par M. A. Trécul.

— Remarques sur un principe de physique, d'où part M. Clausius dans sa nouvelle théorie des moteurs à vapeur, par M. G.-A. Hirn.

— Sur la congélation des cidres, par M. G. Lechartier.

« Trois questions se posent, relativement à l'action du froid sur le cidre : 1° Le froid modifie-t-il le cidre, dans son arome, sa saveur et sa limpidité ? 2° De quelle nature sont les produits obtenus en employant la congélation pour concentrer certains cidres légers ? Cette opération peut-elle s'effectuer sans perte sensible de matière ? 3° Les ferments sont-ils détruits par un froid suffisamment prolongé et le cidre ainsi traité peut-il se conserver à l'abri de toute modification ultérieure ?

« Dans toutes nos expériences, nous avons soumis le cidre à l'action d'un froid de 18° à 20° au-dessous de 0°, produit par un mélange de glace et de sel marin. Une portion du liquide se congèle rapidement et sa température descend à — 3° ou — 4°. Lorsque l'on juge que la quantité de glace formée est suffisante, on arrête l'action du froid et on laisse écouler le liquide non congelé, tandis que l'on retient la glace dans le vase qui contenait le cidre.

« Au début, on recueille un liquide riche en couleur, dont la densité est bien supérieure à celle du cidre primitif. Cette densité ne varie guère pendant tout le temps que la masse des cristaux se maintient à une température inférieure à 0°. Lorsque la glace

commence à entrer en fusion, l'eau produite déplace le cidre concentré qui imprègne encore les cristaux de glace et effectue complètement le clairçage de la masse solide. La densité du liquide qui s'écoule diminue alors peu à peu, pour atteindre enfin celle de l'eau pure. On partage facilement, à l'aide du densimètre, les liquides qui s'écoulent, en cidres de richesse comprise entre les degrés déterminés.

« En prolongeant l'action du froid, ce qui a pour effet d'accroître la quantité de matière congelée, en ralentissant le réchauffement des liquides et la fusion partielle de la glace, on fait varier à volonté la densité et la richesse des cidres obtenus. Les cristaux de glace que l'on sépare donnent par leur fusion un liquide presque incolore, marquant 1,000 au densimètre et ne contenant que 0,3 pour 100 d'alcool.

« Ces cidres concentrés contenaient 7 à 8 pour 100 d'alcool et 60 grammes à 80 grammes d'extrait sec par litre, c'est-à-dire qu'ils avaient la composition des cidres les plus riches de la Normandie.

« Ces cidres, mis en bouteille, ont été conservés à la cave. Dégustés quelques mois après, ils ont été trouvés bons et corsés : par leur couleur foncée, leur force et leur saveur, ils se différenciaient peu des produits des meilleurs crus de Normandie. Ces résultats ont été confirmés dans deux séances de dégustation, qui ont eu lieu dans les concours de l'Association Pomologique de l'Ouest, à Versailles et au Havre.

« Les résultats ainsi obtenus sont tout différents de ceux que produirait une addition de sucre aux moûts. L'addition de sucre a seulement pour effet d'élever le titre en alcool. Par la congélation, on concentre tous les principes provenant de la pomme, en même temps que la saveur et l'arome. Il est même un degré de concentration qu'il ne faut pas dépasser, et l'on ne doit opérer que sur des cidres parfaitement nets de goût, ne possédant aucune saveur spéciale, un peu prononcée, de terroir ou autre. On concentre tout, qualités et défauts, et il ne faut pas que ces derniers deviennent assez apparents pour diminuer la valeur de la liqueur obtenue.

« Nous ne saurions traiter ici la question économique ; mais ce que nous devons dire, c'est que l'industrie possède les moyens de produire de la glace, que ces procédés sont employés dans les brasseries, que les appareils n'auraient à subir que des modifications peu importantes pour être appliqués à la congélation des cidres, et, enfin, que des cidres relativement légers, et de saveur agréable, prennent ainsi des qualités qui leur donnent une plus-value considérable.

« Quant à la question de la destruction des ferments, nous dirons tout d'abord que les cidres congelés au mois de mai, dans les conditions précédentes, étaient en pleine fermentation le 10 septembre suivant. »

— M. E. Levasseur présente à l'Académie « la statistique de la superficie et de la population des contrées de la Terre ». 1 volume accompagné de deux cartes.

— Sur la troisième campagne scientifique de *l'Hirondelle*. Note du prince Albert de Monaco.

— Du cercle chromatique de Newton, par M. G. Govi.

— Positions de la comète Brooks (22 janvier 1887), mesurées à l'équatorial de 8 pouces de l'observatoire de Besançon. Note de M. Gruey, transmise par M. Tisserand.

— Sur quelques propriétés des surfaces coniques. Note de M. G. Humbert, présentée par M. C. Jordan.

— Théorème sur les points singuliers des surfaces algébriques. Note de M. G.-B. Guccia, présentée par M. Halphen.

— Sur la théorie des surfaces minima. Note de M. E. Goursat, présentée par M. Darboux.

— Sur le mouvement d'une surface autour d'un point fixe. Note de M. G. Floquet, présentée par M. Darboux.

— Sur l'aimantation par influence. Note de M. P. Duhem, présentée par M. Darboux.

— Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de cobalt. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Debray.

« J'ait fait voir, il y a quelques années (1), que tous les sels de nickel, sulfate et chlorure compris, se transformaient en sulfure, lorsqu'on traitait leurs solutions par l'acide sulfhydrique à la température ordinaire, et avec l'aide de la chaleur si la liqueur était acide.

« J'ai cru devoir soumettre les sels de cobalt à la même étude, et je suis arrivé assez sensiblement aux mêmes lois générales que pour le nickel.

« Pour le cobalt, en effet, les résultats varient aussi : 1° suivant l'état de concentration de la liqueur en tant que sel; 2° suivant la nature de l'acide du sel; 3° avec les rapports de poids de l'acide et du métal; 4° avec ceux de l'acide libre et de l'eau servant à la dissolution; 5° avec l'état de saturation par l'hydrogène sulfuré, et, par suite, la tension du gaz; et encore avec d'autres conditions, parmi lesquelles il faut surtout noter la température et la durée de l'expérience.

« La seule différence sensible entre ces deux métaux est relative à la facilité plus ou moins grande que présentent leurs sels à se transformer en sulfure, suivant les conditions où l'on se place.

« Aussi, comme exemples, me bornerai-je à quelques résultats acquis à l'aide d'essais comparatifs, faits simultanément avec les sulfates des deux métaux; car, suffisants pour démontrer que les principes énoncés sont vrais pour le colbalt comme pour le nickel, ils permettent, en outre, d'établir les circonstances dans lesquelles le sulfure de cobalt se forme plus aisément que celui de nickel, ou inversement.

« Il est entendu, tout d'abord, que dans toutes ces expériences comparatives, faites en vase clos, le rapport du volume liquide et de l'espace libre dans le vase est le même dans chaque série d'essais, puisque la tension du gaz influe sur les poids de sulfures de cobalt et de nickel, formés dans le même temps. Je l'ai démontré pour le dernier métal, et la même conclusion sera facile à déduire des observations faites sur le cobalt. » Suivent les expériences.

— Sur le dosage de l'acide titanique. Note de M. Lucien Lévy, présentée par M. Troost.

— Folie mélancolique et autres troubles mentaux dépressifs, dans les affections atopiésiques de l'oreille. Note de M. Boucheron, présentée par M. Bouchard.

— Sur des procédés capables d'augmenter la résistance de l'organisme à l'action des microbes. Note de M. Charris, présentée par M. Bouchard.

— De l'action préventive de l'hydrate de chloral contre la rage tanacétique, ou simili-rage, et contre la vraie rage. Note de M. H. Peyraud, présentée par M. Brown-Séquard.

« Avec des vapeurs ou des injections intra-veineuses d'essence de tanaisie, et des vapeurs ou des injections sous-cutanées de chloral, nous avons institué deux séries d'expériences, sur des lapins et sur des oiseaux.

« Dans la première, après avoir produit préalablement la rage tanacétique, nous essayâmes de l'arrêter par des injections sous-cutanées de chloral. Nous remarquâmes que, lorsque les convulsions tanacétiques étaient établies, l'arrêt n'avait pas lieu.

« Si, au contraire, nous soumettions nos animaux à l'action préalable du chloral et que, lorsqu'ils étaient endormis, ou même simplement étourdis, nous leur administrions, par les procédés déjà cités, une certaine dose d'essence de tanaisie, les effets convulsivants ne se produisaient pas ou ne se produisaient que tardivement, et après des doses répétées de cette essence, lorsque la quantité de chloral était insuffisante.

« Le chloral, s'il n'avait pas d'action curative sur cette rage tanacétique, avait évidemment sur elle une action préventive.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 94, p. 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715, et t. 95, p. 34, 1882.

« Nous avons déjà fait connaître ces faits en 1872 et, au Congrès de Lyon en 1873, nous avons répété ces expériences devant la Section d'Agronomie du Congrès.

« Nous avons pensé que, puisque la rage tanacétique ressemble tant à la vraie rage et qu'elle est empêchée par l'emploi préventif du chloral, l'antagoniste de cette dernière pourrait aussi être le chloral employé préventivement.

« Nous pouvons rappeler, à l'appui, l'observation d'un cas en 1877, où la rage paraissait probable et qui semble nous donner raison.

« M. Pasteur, par ses découvertes sur la rage expérimentale, nous a donné l'idée de reprendre nos travaux et d'étudier comparativement cette rage et la rage tanacétique. C'est ce que nous avons fait cette année.

« C'est en faisant ces expériences et quelques autres, dont l'intérêt pratique apparaîtra bientôt, que nous avons découvert le fait suivant :

« Le 6 mars dernier, sur un lapin noir de forte taille, nous inoculâmes, par la méthode sous-méningienne, du virus rabique pris sur le nommé Berger, mort six mois après la vaccination pastorienne, de rage paralytique dans le service de notre ami le professeur Pitres. Ce virus en était à la troisième série d'inoculation sur des lapins. La rage paralytique, dans les séries précédentes, était toujours arrivée fatalement vers le quinzième jour. Six témoins furent, en même temps inoculés avec le même virus. Les six témoins sont morts de rage paralytique depuis plus de six mois et le lapin noir vit encore. Il n'a éprouvé qu'une légère tristesse, vers le seizième jour de son inoculation, qui a aussitôt disparu.

« Voici comment il a été traité :

« Le 10, le 11 et le 12 mars, il a subi sous une cloche, pendant deux heures, deux heures et demie, l'action des vapeurs de chloral sans s'endormir ; le 13, le 14, le 15, le 16, le 17, le 18, le 19, il a reçu sous la peau des doses de 0 gr. 10, 0 gr. 20 jusqu'à 0 gr. 30 de chloral en solution, 25 grammes pour 250 grammes d'eau. Il y a eu, en tout, dix jours de traitement.

« Selon toutes les probabilités, ce lapin ne deviendra jamais enragé, puisqu'il y a sept mois qu'il a été innoculé par les méninges.

« Or, si la rage expérimentale a une évolution toujours fatale et régulière, ce que tous les faits semblent absolument démontrer, il n'y a pas de doute que le chloral ait ici agi, d'une façon absolument certaine, comme préventif de la vraie rage.

« Et maintenant, si l'on rapproche de ce fait celui que j'ai déjà observé sur l'homme, on est bien obligé d'admettre que le chloral fournit de grandes espérances, comme médicament préventif de la rage humaine.

« Agit-il par son action antiseptique *élective* sur le système nerveux, ou simplement par son action sédative? Peut-être par l'une et par l'autre. »

— Sur la faune des îles Fayal et de San-Miquel (Açores), par M. Jules de Guerne.

— Sur les cicatrices des *syringodendron*. Note de M. B. Renault, présentée par M. P. Duchartre.

— Observations sur les causes qui ont produit le métamorphisme normal. Note de M. Virlet d'Aaoust, présentée par M. Hébert.

— M. de Lesseps communique la note suivante, qui lui est adressée de la baie de Panama :

« .... *Le Clappet* n° 13, qui vient d'arriver ici, a été assailli, dans le port de Talcahuano, par une bourrasque du nord qui a duré dix jours ; pendant ce temps, toutes les communications avec la côte ont été impossibles.... Le capitaine Taylor, retenu à terre par l'ouragan, a eu le plaisir de voir son *Clappet* supporter les attaques d'une mer furieuse, sans avarie, et avec une facilité apparente, due à l'emploi des sacs d'huile nouvellement employés. On a eu ainsi une nouvelle preuve de l'efficacité de ce procédé pour réduire l'aétion des vagues contre les flancs du navire. »

Séance du 31 octobre. — Observations de petites planètes, faites au grand instrument méridien de l'Observatoire de Paris, pendant le deuxième trimestre de l'année 1887. Communiquées par M. Mouchez.

— Sur une loi singulière de probabilité des erreurs, par M. J. Bertrand.

— Sur l'observatoire de Nice et le congrès géodésique international. — M. Faye, répondant à la gracieuse invitation de M. le Secrétaire perpétuel, qui veut bien lui demander quelques détails sur la conférence géodésique réunie cette année à l'observatoire de Nice, et sur l'inauguration de cet observatoire aujourd'hui complètement terminé, rappelle que les membres de l'Académie et du bureau des longitudes avaient été invités par les délégués français à prendre part à ce congrès, et que M. Bischoffsheim les avait priés de son côté, par lettres individuelles, d'honorer de leur présence les fêtes qu'il devait donner à l'occasion de cette réunion.

L'Académie y a été représentée par MM. Mascart, Cornu, Cahours, Daubrée, Bouquet de la Grye, Tisserand, Perrier et Faye; l'Académie des beaux-arts, par M. Ch. Garnier, qui a construit l'Observatoire; le bureau des longitudes par son président, son secrétaire et son éminent artiste, M. Emile Brunner.

Toutes les puissances européennes, sauf la Turquie et la Grèce, étaient représentées au congrès. L'an dernier, le congrès, réuni à Berlin, avait adopté par acclamation l'observatoire de Nice comme lieu de ses prochaines assises, pour rendre hommage à l'une des plus belles créations scientifiques du siècle et honorer la généreuse libéralité du fondateur de l'observatoire, de celui qu'on peut, ajoute M. Faye, appeler un grand citoyen. L'établissement du mont Gros est aujourd'hui achevé; c'est un établissement merveilleux. L'Académie entendra bientôt le compte rendu des travaux du congrès géodésique international qui y a tenu ses assises ; une publication spéciale sera faite, qui renseignera le monde savant sur les discussions qui s'y sont développées, les travaux accomplis et, notamment, les indications relatives à la constitution de l'écorce terrestre, données par la déviation de la verticale au voisinage des Alpes et dans diverses régions.

M. Faye veut, aujourd'hui, se borner à dire l'émerveillement qu'ont témoigné surtout les membres du congrès venus du Nord, en présence de ce ciel pur, de ce soleil radieux, dans cette atmosphère limpide, sous ce climat enchanteur, qui réunissent à souhait les meilleures conditions pour l'observation astronomique. Ils ont admiré tous cette magnifique lunette méridienne, chef-d'œuvre des frères Brunner, le gigantesque équatorial, installé sous un dôme qui se meut au plus léger effort, et repose sur un soubassement construit par M. Charles Garnier, et que les secousses du dernier tremblement de terre ont laissé intact. « Je suis resté, dit M. Faye, stupéfait en contemplant ce colosse. Nous autres, astronomes français, qui étions accoutumés à observer dans des lunettes longues de deux mètres, qui ne connaissions que par ouï-dire les superbes instruments de Herschell, ceux dont les capitalistes américains avaient doté les observatoires du Nouveau-Monde, ceux que le tsar avait fait construire, à l'instigation de savants pour lesquels il avait de l'estime et de la confiance, nous étions condamnés à servir la science pure et à ne faire que de l'astronomie théorique. Nous y étions résignés, pensant que probablement les gouvernements pouvaient moins aisément que les particuliers se convaincre des lourds sacrifices pécuniaires qu'exigent les besoins de la science moderne. Eh bien ! le créateur de l'observatoire de Nice, M. Bischoffsheim, a plus fait et mieux fait que les lords anglais, que les capitalistss américains réunis, que l'empereur de Russie, pour l'astronomie instrumentale. Non seulement il a fait construire des appareils incomparables pour l'Observatoire de Paris et pour celui de Nice, mais encore il s'est adressé aux hommes les plus compétents, nos confrères MM. d'Abbadie, Lœvy, le général Perrier, pour le choix d'une station sur le littoral méditerranéen; il a eu recours à l'expérience et aux conseils des membres du bureau des longitudes, pour le recrutement du personnel scientifique qu'il entretient à Nice.

L'observatoire qu'il a créé ainsi avec une rare intelligence, une louable modestie et une munificence qui l'honore, est ouvert à tous les travailleurs; on ne leur demande ni

grades ni diplômes, mais de la bonne volonté. Il ne se passe pas de mois qu'il ne s'y fasse des découvertes; les observations s'y poursuivent avec ardeur, sous la direction de M. Perrotin. Nous avons tous présents à la pensée les remarquables travaux que M. Tholon y a accomplis dans le domaine de l'analyse spectrale.

L'hospitalité offerte par M. Bischoffsheim aux membres du congrès leur a laissé d'excellents souvenirs; la population de Nice a manifesté sa reconnaissance des fêtes pleines d'éclat qui ont été données à cette occasion. (Marques unanimes d'approbation.)

— Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— L'Académie procède à la nomination d'une Commission qui sera chargée de s'occuper des questions relatives à la médaille Arago.

— M. Ch. Brame soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : « Analyse qualitative. Essais, au moyen des réactifs, de la voie aériforme » (Renvoi à la section de Minéralogie).

— Travaux des observatoires d'Alger, par MM. Rambaud et Sy.

— Sur les transformations rationnelles des courbes algébriques. Note de M. Paul Painlevé, présentée par M. Darboux.

— On suppose écrite la suite naturelle des nombres; quel est le (10/1000e) chiffre écrit? Note de M. Em. Barbier. — Le *Compte rendu* consacre trois pages et demie à ce logogriphe d'arithmétique.

— Sur l'aimantation par influence. Note de M. P. Duhem, présentée par M. Darboux.

— Déclinaisons et inclinaisons magnétiques observées en Tunisie par la mission hydrographique 1884-1885. Communiqué par M. Bouquet de la Grye.

— Sur des récepteurs radiophoniques à sélénium à grande résistance constante. Note de M. E. Mercadier.

« J'ai décrit, dans les *Comptes rendus*, en 1881, une forme particulière de récepteur radiophonique à sélénium dans laquelle une très mince couche de sélénium est déposée pendant sa fusion sur la tranche de deux rubans minces métalliques séparés par une bande de papier.

« Cette forme avait deux inconvénients : 1° il n'était guère possible de donner à la couche de sélénium une épaisseur uniforme et déterminée, de telle sorte que des appareils construits dans les mêmes conditions offraient des résistances électriques très variables dont on n'était pas maître; 2° la couche mince de sélénium s'écaillait assez facilement, d'où résultait un changement dans la résistance de l'appareil.

« Dès 1881, j'essayai la disposition suivante, exempte de ces inconvénients :

« Sur deux lames de laiton est enroulée une feuille de papier d'amiante : on les juxtapose ensuite et on les fixe à l'aide de deux petites traverses en ébonite ou en ivoire; puis, en se servant d'une vis à double filet, on enroule sur le bloc ainsi constitué deux fils de laiton ou de platine formant deux spirales parallèles séparées par un intervalle constant d'environ 1 millimètre : les bouts des spirales sont fixés aux deux lames de laiton. L'appareil est ensuite chauffé jusqu'à une température suffisante pour qu'un crayon de sélénium promené à la surface fonde sans difficulté, et dépose entre les deux fils une couche d'épaisseur déterminée, consolidée par eux, et reposant sur un fond d'amiante isolant. Le tout est placé au fond d'une boîte fermée par une lame de verre.

« Un premier appareil de ce genre, construit par M. Duboscq, en 1881, pour le laboratoire de l'École polytechnique, a servi depuis ce temps à toutes sortes d'expériences radiophoniques. Il a conservé pendant six ans une constance remarquable dans ses effets; sa résistance électrique, d'environ 300,000 unités, ne varie pas.

« D'autres appareils, construits depuis de la même manière, présentent la même résistance et la même stabilité. En faisant varier le pas de la double vis qui sert

à enrouler les fils en hélice, on fait varier la résistance des appareils à volonté, mais il est difficile de la diminuer au-dessous de 100,000 unités.

« Ce sont donc des récepteurs radiophoniques à grande résistance, destinés surtout à fonctionner dans le cas où le circuit extérieur de la pile qui les anime est lui-même très résistant. C'est ainsi qu'en produisant des sons radiophoniques dans un téléphone ordinaire intercalé dans un circuit comprenant une pile de quelques éléments Daniell et l'un des récepteurs ci-dessus, l'intensité de ces sons n'est pas sensiblement altérée lorsqu'on introduit dans le circuit des résistances de 10,000 à 20,000 unités : on obtient ainsi de bons effets, par exemple, sur une ligne télégraphique de 800 kilomètres de longueur, ainsi que j'ai pu m'en assurer.

« J'indiquerai prochainement l'application d'appareils de ce genre à la télégraphie multiple à grandes distances. »

— Recherches sur l'application du pouvoir rotatoire à l'étude des composés formés par l'action du molybdate d'ammoniaque sur les solutions d'acide tartrique. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Debray.

— Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de cobalt. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Debray. — Suite au précédent mémoire dont nous avons donné l'esprit.

— Sur les phosphites d'ammoniaque. Note de M. L. Amat, présentée par M. Debray.

— Sur la production du carbonate double d'argent et de potassium. Note de M. A. de Schütten, présentée par M. Fouqué.

— Sur quelques sels d'aniline. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray. — Les sels décrits dans cette note sont formés par des acides métalliques, presque insolubles dans l'eau, ou par des oxydants énergiques; ils ont été obtenus par voie de double décomposition.

Les sels obtenus et étudiés par l'auteur sont les molybdate, vanadate, iodate, chlorate et borate.

— Formation d'alcool amylique normal dans la fermentation de la glycérine, par le *Bacillus butylicus* de M. Ed.-Charles Morin, présentée par M. Friedel.

« Dans les conditions de milieu et de température déterminées par M. Fitz, le *Bacillus butylicus* transforme la glycérine en alcools, glycol et acides.

« Aux alcools éthylique, propylique normal et butylique normal signalés dans les produits de la fermentation, il convient d'ajouter l'alcool amylique normal, que l'on peut aisément retirer, par distillation, des produits bouillant au-dessus du butylique.

« La proportion de cet alcool est très faible; tandis que le poids total des alcools bruts séchés s'élevait à 3,028 grammes, le poids de l'alcool amylique renfermé dans ce produit n'a été que de 131 grammes, soit environ 4 pour 100 de la somme des alcools, un peu moins de 1 pour 100 de la glycérine employée.

« L'alcool obtenu bout à 137°-138° et fournit un iodure bouillant à 154°. Ces points d'ébullition correspondent à ceux de l'alcool amylique normal et de l'iodure de cet alcool.

« L'analyse et la densité de vapeur confirment ces résultats.

« Il suit donc, de l'ensemble de ces résultats, que le corps bouillant à 137°-138° est bien de l'alcool amylique normal produit aux dépens de la glycérine par le *Bacillus butylicus*.

« Il y a lieu de remarquer que les produits de cette fermentation sont tous normaux; il serait curieux de vérifier si c'est là une fonction propre au ferment lui-même.

« Je poursuis, d'ailleurs, cette étude commencée des produits de fermentation de la glycérine, ainsi que l'étude des fermentations par le *Bacillus butylicus*. Je ferai connaître prochainement les résultats obtenus. »

— Prolongements du massif paléozoïque de Cabrières (Hérault), dans la région occi-

dentale du département de l'Hérault. Silurien et dévonien. Note de M. P.-G. de Rouville, présentée par M. Hebert.

— Sur le système nerveux et l'appareil vasculaire des ophiures, par M. L. Guénot.

— Variété remarquable de cire minérale. Note de MM. G. Dollfus et Stanislas Meunier.

« Nous avons reçu récemment de Sloboda Rungorska, près de Kolomea (Galicie autrichienne), une série d'échantillons de cire minérale dont plusieurs se signalent par la beauté de leur aspect. D'un jaune doré chatoyant et éminemment fibreux, ils offrent une ressemblance singulière, quoique tout extérieure bien entendu, avec les fragments, un instant si en vogue, comme matière d'ornement, de la crocidolite de l'Afrique australe. Quelques-uns, plus foncés, rappellent les tons de la résinite ou de la colophane.

« La densité, prise sur plusieurs spécimens, est égale à 0,60. Voici les résultats de quelques essais chimiques auxquels nous avons soumis la substance. Chauffée dans l'eau, la cire minérale fond à une température voisine de 80° et, par le refroidissement, elle se concrète en une masse tout à fait homogène et de couleur assez foncée, tendue sous l'ongle comme la cire ordinaire.

« Dans l'éther, la substance blanchit, puis se dissout. Une goutte de la solution évaporée lentement sur une lame de verre donne de longues aiguilles incolores très actives sur la lumière polarisée et appartenant au cinquième système.

« La cire de Sloboda colore fortement en jaune le sulfure de carbone, qui, avec le temps, peut en dissoudre en quantité considérable. L'alcool, même bouillant, en est un peu moins avide et, par le simple refroidissement, laisse déposer des paillettes blanches et nacrées.

« La matière distille sans résidu et brûle avec une flamme très éclairante.

« Une analyse élémentaire a donné :

$$H = 15, \qquad C = 85,$$

ce qui correspond sensiblement à la formule CH.

« Les échantillons, dont on vient de lire les caractères les plus saillants, proviennent de couches pétrolifères récemment mises en large exploitation et consistant en marnes compactes d'un gris bleuâtre, d'une puissance de 500 mètres au moins sans fossiles et non aquifères ; tous les forages sont sans eau. Les amas de pétrole se rencontrent ordinairement vers 300 mètres de profondeur et jaillissent à la surface par les sondages. La cire minérale se rencontre dans les morts-terrains superposés au pétrole, et il paraît qu'une compagnie tente de l'exploiter pour l'éclairage. »

— Recherches sur les veines du pharinx. Note de MM. Bimar et Lapeyre, présentée par M. Larrey.

— Non-identité du cysticerque ladrique et du tænia solium. Note de M. Gavoy, présentée par M. Larrey.

— M. Delauney adresse plusieurs mémoires, dont le compte rendu ne donne que les titres.

— A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 7 novembre. — Calcul des probabilités. — Sur un paradoxe analogue au problème de Saint-Pétersbourg, par M. J. Bertrand.

« Aucun problème, peut-être, n'a donné lieu à plus de commentaires et d'explications que celui dont le résultat paradoxal a fait naître la théorie de l'espérance morale.

« Les géomètres, parmi lesquels on en peut citer de très illustres, ont cherché à concilier le calcul avec les indications du bon sens sans qu'aucun ait osé dire simplement : Le calcul donne ce qu'il doit donner, son indication est non seulement exacte, mais parfaitement raisonnable.

« Le calcul assigne une somme infinie pour valeur équitable à une espérance, que personne, sans être taxé de folie, ne consentirait à payer 100 francs.

« Il n'y a rien là qui doive surprendre : il est déraisonnable de jouer gros jeu, et les conséquences sont d'autant plus fâcheuses qu'on risque une plus grosse somme à un jeu qui donne une plus grande chance de la perdre. Si l'on émet une loterie de 10,000 billets à 1 million le billet, il sera très déraisonnable pour quiconque n'est pas très riche d'y prendre un ou plusieurs billets : le calcul consulté dira cependant et doit dire que, si 10 milliards sont promis au gagnant, les conventions sont équitables. La différence est grande entre des conventions équitables et des conventions auxquelles il soit sage de souscrire.

« Le paradoxe de Saint-Pétersbourg résulte uniquement de cette distinction à laquelle s'ajoute l'étonnement causé par la combinaison ingénieuse des conditions du jeu, qui rend possibles des bénéfices immenses habilement dissimulés dans l'énoncé.

« Je veux signaler un problème très différent dans la solution duquel une somme infinie représente la valeur d'une espérance que la théorie, superficiellement étudiée, fait considérer comme très petite.

« Pierre possède une fortune, petite ou grande, et joue, à des conditions équitables; la probabilité de gagner, par exemple, est 1/2 et les deux enjeux sont égaux à 100 francs.

« Quelle que soit sa fortune, dit le Calcul des probabilités, Pierre est certain de se ruiner.

« On peut assigner un nombre de coups assez grand pour que la probabilité de perdre à un certain instant une somme égale à la totalité de sa fortune approche autant qu'on voudra de la certitude. A ce moment il doit cesser de jouer, il perd toute chance de se relever et la ruine est consommée.

« Supposons cependant que, sans se contenter de cette vague menace, Pierre demande des chiffres : après combien de coups a-t-il, sa fortune étant donnée, une chance 1/2, un chance 9/10, une chance 99/100 d'être ruiné? Les nombres croissent rapidement quand la probabilité approche de la certitude; sans en faire ici le tableau, qui se déduit d'une intégrale très connue, j'ai résolu le problème suivant :

« *Pierre propose au géomètre qui déclare sa ruine assurée de lui donner autant de centimes qu'il pourra jouer de parties et demande quelle somme on devra, équitablement, lui promettre en échange.*

« Cette somme est infinie.

« Les deux propositions sont incontestables.

« Si Pierre joue toujours, il est certain de se ruiner.

« La promesse de 1 centime par partie jusqu'au moment où le jeu cessera par la ruine de Pierre ne peut être payée éuqitablement par aucune somme si grande qu'elle soit.

« Pierre, s'il n'est pas géomètre, croira certainement, comme autrefois le chevalier de Méré, que l'Arithmétique se dément.

« Il n'en est rien.

« La probabilité pour que la ruine de Pierre se produise après μ parties est de l'ordre

$$\frac{1}{\mu\sqrt{\mu}};$$

l'espérance mathématique de la somme μ qui sera payée dans ce cas est de l'ordre

$$\frac{1}{\sqrt{\mu}};$$

la série dont le terme général est $\frac{1}{\mu\sqrt{\mu}}$ est convergente.

« Celle dont le terme général est $\frac{1}{\sqrt{\mu}}$ est divergente.

« Ces quelques mots contiennent toute l'explication. J'ajouterai que, si Pierre, dont la fortune est a, joue contre un seul adversaire dont la fortune soit b, le perdant, à chaque partie, donnant 1 franc au gagnant, une rétribution de 1 franc par partie, jusqu'à la ruine de l'un des deux joueurs, aurait pour valeur ab.

« Lorsque Pierre joue avec quiconque se présente, son adversaire est le public, il faut supposer b infini et l'on obtient le théorème annoncé. »

— Sur l'état de la potasse dans les plantes, le terreau et la terre végétale et sur son dosage. Terre végétale, par MM. Berthelot et André.

« Divers faits observés dans le cours de nos recherches nous ont conduits à reprendre l'examen de l'état de la potasse dans les plantes, dans la terre où elles sont cultivées et dans le terreau, produit intermédiaire de la désagrégation spontanée des plantes annuelles. Il s'agit de savoir jusqu'à quel point, dans ces diverses matières, la potasse se trouve à l'état de sels solubles dans l'eau, de sels insolubles attaquables par les acides étendus, enfin de sels insolubles résistant plus ou moins longtemps aux acides étendus : questions fort intéressantes, non seulement pour le dosage de cet alcali, mais pour l'étude de la nutrition des végétaux, des engrais et des échanges qui s'opèrent entre le sol et les êtres vivants. Disons seulement que, d'après nos essais, il n'existe pas de démarcation absolue entre les trois états de la potasse signalés ci-dessus, quant au fait même de son passage de la terre aux végétaux. Avec le temps, tous les degrés intermédiaires d'utilisation se produisent : circonstance essentielle à rappeler pour la détermination des engrais complémentaires. Ces études font suite à nos travaux sur le dosage dans la terre du carbone, tant soluble qu'insoluble, et sur le dosage des composés azotés, dans leurs diverses formes d'azotates, d'ammoniaque libre et de principes susceptibles d'en fournir avec une facilité diverse, sous l'influence déjà connue des alcalis, comme sous l'influence, peu étudiée avant nous, des acides étendus (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, p. 317). » Suit le mémoire de ces chimistes.

— Recherches sur les deux principaux fondements des doctrines reçues à l'égard de la dualité cérébrale dans les mouvements volontaires, par M. Brown-Sequard.

— Sur l'Elasmotherium, par M. Albert Gaudry.

« M. Paul Ossoskoff a adressé de Samara (Russie), à l'Académie des sciences une lettre qui renferme le passage suivant :

« On a trouvé en 1886, dans le loess des bords de la rivière Kinel, près du village Krivaga Lousca, du gouvernement de Samara, une partie du crâne de l'*Elasmotherium*. Comme les musées paléontologiques russes possèdent déjà deux bons exemplaires entiers du crâne de cet animal si rare, je me fais un devoir agréable de donner en présent à l'Académie des sciences de France le nouvel exemplaire qui vient d'être découvert.

« D'après l'avis de l'un des membres du bureau de l'Académie, M. Pasteur, j'ai écrit à M. Paul Ossoskoff pour le remercier et pour accepter son offre au nom du Muséum. M. Ossoskoff s'est empressé de nous envoyer son échantillon d'*Elasmotherium*, voulant sans doute nous donner une preuve de plus des liens d'affectueuse estime qui unissent les savants russes et français.

« L'*Elasmotherium* était une énorme bête, intermédiaire pour la taille, entre le Mammouth et le *Rhinoceros tichorhinus*, qui ont été ses compagnons. Dans les premières années de ce siècle, le géologue russe Fischer de Waldheim décrivit ses dents. La collection du docteur Gall, que le Muséum de Paris acquit en 1832, renfermait, outre les crânes humains, des crânes d'animaux, notamment une portion d'un crâne qui ressemble à l'échantillon envoyé par M. Ossoskoff, sauf qu'il est plus grand et plus large. Laurillard et Kaup pensèrent que ce morceau provenait de la même espèce fossile dont on avait décrit les dents sous le nom d'*Elasmotherium*. Notre ancien confrère Duvernoy eut des doutes à cet égard et décrivit la pièce du docteur Gall sous le nom de *Stereoceros Galli*. Ces doutes ne peuvent plus subsister. Le musée de l'Académie des sciences de

Saint-Pétersbourg possède maintenant un crâne entier qui a été très bien étudié par Brandt, correspondant de notre Académie. »

— Sur une forme géométrique des effets de la réfraction dans le mouvement diurne. Note de M. Gruey.

— Sur une représentation géométrique dans l'espace des intégrales de l'équation

$$f\left(\xi, \eta, \frac{d\eta}{d\xi}\right) = 0.$$

Note de M. Léon Autonne, présentée par M. Jordan.

— Sur une propriété de la surface $xyz = l^3$. Note de M. G. Floquet, présentée par M. Darboux.

— Remarques sur un calcul de M. van l'Hoff, relatif à la tension de vapeur des dissolutions. Note de M. Raoult, présentée par M. Berthelot.

— La température interne des glaciers. Note de MM. Ed. Hagenbach et F.-A. Forel.

— Observations sur le gulf-stream. Note de M. J. Thoulet, présentée par M. Bouquet de la Grye.

— Recherches sur la répartition de la température et de la pression atmosphérique à la surface du globe. Note de M. Alexis Tillo.

— Sur une ditérébenthyle. Note de M. Ad. Renard, présentée par M. Berthelot.

« Les huiles de résine provenant de la distillation de la colophane sont constituées, en presque totalité, par un hydrocarbure bouillant au delà de 300° que l'on peut facilement obtenir en soumettant l'huile à un lavage à la lessive de soude, dans le but de la débarrasser des produits résineux qu'elle renferme, puis à un lavage à l'eau et enfin à quelques distillations fractionnées. L'huile ayant une grande tendance à s'émulsionner avec les lessives alcalines ou même l'eau, il est indispensable de toujours verser l'huile dans la lessive bouillante. Par le repos, l'huile remonte à la surface; on la dessèche en la maintenant pendant quelques instants à une température de 110° à 120° et, après trois ou quatre rectifications, elle fournit un hydrocarbure $C^{20}H^{30}$ sous forme d'une huile incolore, bouillant à 343°-346°. Sa densité à + 10° = 0,9688. Son pouvoir rotatoire, pour une colonne de 10 centimètres et la lumière du sodinm = + 59°. Son indice de réfraction = 1,53.

« Son analyse a donné les résultats suivants :

				Calculé pour $C^{20}H^{30}$.
C.................	88,5	88,4	88,6	88,89
H.................	11,3	11,3	11,2	11,11

« Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Dumas sous pression réduite ($h = 236$) dans la vapeur de mercure = 9,6 (calcul 9.56).

« Ce carbure se rapprochant par ses propriétés, et particulièrement par l'action qu'exerce sur lui la chaleur, des carbures de la série térébique, je crois pouvoir le considérer comme un ditérébenthyle formé par l'union, avec perte de 2 atomes d'hydrogène, de 2 molécules de térébenthène.

$$C^{10}H^{15} - C^{10}H^{15}.$$

« Etendu en couche mince au contact de l'air, il absorbe en quinze jours environ 1/10 de son poids d'oxygène et se transforme en une sorte de vernis poisseux.

« L'acide chromique, en solution acétique, le transforme presque complètement, à l'ébullition, en acide carbonique et oxyde de carbone; le permanganate de potassium, en solution aqueuse, en acide carbonique, acides formique, acétique et propionique. »

Nous renvoyons pour la suite de l'histoire de ce corps, au *Compte rendu*.

— Sur les dérivés métalliques de l'acétylacétone. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

— Sur un nouveau genre de lombriciens phosphorescents et sur l'espèce type de ce genre. Note de M. A. Giard.

— Sur la formation des corpuscules calcaires chez les Holothuries. Note de M. Edouard Hérouard, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la coque de l'œuf des Lépadogasters. Note de M. Frédéric Guitel, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le rôle des stomates dans l'entrée ou la sortie des gaz. Note de M. L. Mangin, présentée par M. Duchartre.

— Sur la formation des coins libériens de bignioniacées. Note de M. Maurice Hovelacque, présentée par M. Duchartre.

— Sur l'invasion du coniothyrium diplodiella en 1887. Note de MM. G. Foex et L. Ravaz, présentée par M. Duchartre.

« L'attention des viticulteurs méridionaux a été attirée cette année sur une maladie nouvelle qui a atteint les vignes d'une grande partie de la région méditerranéenne. Cette maladie se manifeste par la dessiccation des raisins. Les grappes atteintes présentent un certain nombre de grains sur lesquels se montrent de petites taches livides. Ces taches s'accroissent avec rapidité et les tissus de la baie sont bientôt entièrement envahis. En même temps que l'altération progresse, de nombreuses petites pustules de couleur saumon, formées par les fructifications (pycnides) du *Coniothyrium Diplodiella* (*Phoma Diplodiella; Phoma Briosii*) Sacc., se montrent à la surface. Bientôt après, les grains se flétrissent et se dessèchent, en prenant un aspect chagriné résultant du relief de ces pustules. Des altérations semblables à celles que nous venons de décrire se présentent aussi sur le pédoncule et sur les pédicelles de la grappe; elles précèdent, dans la plupart des cas, celles des grains. Leur coloration est d'un brun plus ou moins foncé. Elles s'étendent assez rapidement sur tous les tissus environnants et finissent par envahir les grains, sur lesquels elles se manifestent tout d'abord, presque toujours, au point de leur insertion sur le pédicelle.

« Les lésions du pédoncule sont fréquemment assez importantes pour déterminer la chute de la grappe, lorsqu'elles se produisent sur des cépages à rafle tendre, tels que l'Aramon. Dans tous les cas, elles entraînent la dessiccation de la partie de la grappe ou des grains qui sont situés au delà. Certaines vignes d'Aramon, placées dans les alluvions du Vidourle, près de Sommières (Gard) et dans la plaine de Ganges (Hérault), ont perdu toute leur récolte. Les grappes jonchaient le sol comme si elles avaient été détachées intentionnellement. L'altération du pédoncule paraît être la cause principale du dommage porté aux récoltes.

« Le *Coniothyrium Diplodiella*, qui avait été signalé en 1879, en Italie, par M. Spegazzini; en 1885, dans l'Isère, par M. Viala et l'un de nous; l'année dernière, en Vendée, par MM. Prillieux et Marsais, a pris cette année une extension très considérable dans le midi de la France. Nous en avons constaté la présence dans les départements de l'Aude, de l'Hérault, du Gard, de Vaucluse, de l'Ardèche, de la Drôme, de l'Isère, du Rhône, de l'Ain, et, en Suisse, dans les cantons de Genève et de Vaud. On l'a signalé, en outre, en Italie, en Vendée et dans plusieurs départements du Sud-Ouest. Toutefois, les dommages qui ont accompagné l'invasion de ce champignon ne paraissent pas avoir été bien considérables, sauf dans les quelques localités du Gard et de l'Hérault signalées précédemment.

« Aucun des faits observés cette année n'a permis de trancher d'une manière définitive la question controversée de savoir si le *C. Diplodellia* doit être considéré comme parasite ou comme saprophyte, ou s'il peut jouer alternativement ces deux rôles suivant les circonstances. Des expériences de culture, actuellement commencées à l'École

d'Agriculture de Montpellier, nous permettront probablement bientôt de nous éclairer sur ce point. »

— Sur les minéraux de la pépérite du puy de la Piquette. Note de M. Ferd. Gonnard, présentée par M. Des Cloizeaux.

— Extension du terrain carbonifère à l'ouest de l'Hérault. Considérations statigraphiques générales. Note de M. P.-G. de Rouvile, présentée par M. Hébert.

— Sur les stigmarhizomes. Note de M. B. Renault, présentée par M. P. Duchartre.

— Action du système nerveux sur la production de la salive. Note de M. Judée.

— Sur l'emploi du sulfibenzoate de soude dans le pansement des plaies comme agent antiseptique. Note de M. Edouard Heckel, présentée par M. Ad. Chatin.

« En 1878 et 1879 (*Comptes rendus*, 22 octobre 1887, et *Mémoire sur la germination*, Académie des sciences de Bruxelles, 1879), je signalais à l'attention des botanistes ce fait, en apparence sans portée, que les *huiles essentielles*, l'*acide sulfureux* et le *benzoate de soude* en solution dans l'eau, sont capables de suspendre ou même d'arrêter, suivant les doses, la germination des graines. A cette époque, c'était un fait à enregistrer et rien de plus. Depuis, ce phénomène est devenu explicable en tenant compte de la nécessité de l'intervention microbienne dans l'acte germinatif (Duclaux) et de cet autre fait, que j'ai bien constaté, à savoir que les *essences*, l'*acide sulfureux*, les *corps du groupe benzoïque* et de la *série aromatique* sont, quoique à des degrés différents, des microbicides de quelque valeur, parmi lesquels l'*acide sulfureux* et le *benzoate de soude* occupent un très bon rang.

« Conduit par des nécessités de recherches micro-organiques, je dus m'efforcer d'accumuler dans un même composé chimique les propriétés antiseptiques de ces deux derniers corps, et j'y suis parvenu en faisant dissoudre une forte proportion d'*acide benzoïque* dans une solution concentrée de *sulfite de soude*; il en résulte un composé que je nomme *sulfibenzoate de soude*, et qui résume en lui les propriétés antiseptiques de ses composants. Il stérilise, en effet, un grand nombre de cultures microbiennes et détruit même le *Clathrocystis roseopersicina*, Cohn, cause de la morue rouge, champignon inférieur dont la résistance est considérable. Absolument inoffensif, jusqu'à des doses élevées, pour l'organisme humain, ce composé est très soluble dans l'eau à la température ordinaire. Toutes ces conditions m'ont engagé à en tenter l'essai dans le traitement des plaies à titre d'antiseptique. Ce sont les résultats de cette étude clinique que je viens faire connaître ici : ils peuvent avoir quelque intérêt pour les chirurgiens.

« Avec l'autorisation officielle du ministère de la marine, des expériences ont été faites par M. le docteur Fontan, chirurgien en chef à l'hôpital Saint-Mandrier (près de Toulon). MM. les docteurs Tédenat, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Montpellier, et Carence, médecin en chef de l'Hôtel-Dieu de Toulon, ont bien voulu y joindre leurs observations propres.

« Toutes les recherches de ces savants praticiens ont porté sur les solutions mères de sulfibenzoate de soude à 30 grammes pour 1,000 d'eau, solutions que je livrais à ces expérimentateurs sous cet état concentré pour la commodité du transport. Elles étaient ensuite additionnées, pour les pansements de plaies, de cinq à huit fois leur volume d'eau selon la susceptibilité cutanée du sujet traité, de sorte que, en réalité, les solutions employées étaient de 4 grammes à 5 grammes de ce composé pour 1 litre d'eau.

« Quinze observations ont été faites à l'hôpital de Saint-Mandrier de mai à août 1887 et ont donné des résultats excellents, tant au point de vue de l'antiseptie que de la marche rapide des plaies vers la guérison. Les malades pansés avec cet antiseptique, à l'exclusion de tout autre agent de même nature, étaient placés côte à côte, pour la comparaison de la marche des phénomènes, avec d'autres blessés traités au *bichlorure de mercure* ou à *l'iodoforme*. M. Fontan a constaté « que les plaies pansées au sulfibenzoate de soude ne le cèdent, ni pour la rapidité de l'évolution ni pour le défaut de « toute complication, aux meilleurs antiseptiques ».

« Parmi les quinze cas relevés, on trouve toute une série de phlegmons plus ou moins graves, dans lesquels les résultats ont été excellents; ils ont été très satisfaisants dans cinq cas de blessures récentes ou de plaies chirurgicales, mais ils ont laissé quelque peu à désirer dans les abcès fongueux ou tuberculeux. Peut-être le succès, dans ce dernier cas, tient-il à une question de dose. Ce sera un point à élucider ultérieurement.

« De l'ensemble de ses observations, M. le professeur Fontan conclut que:

« 1° Le *sulfibenzoate de soude* employé en lavages ou en fomentations à dose modérée de 4 grammes à 5 grammes par litre d'eau est un excellent antiseptique et un topique fort utile pour la cicatrisation des plaies; 2° il est supérieur à l'*acide phénique* et se place à côté des meilleurs antiseptiques, savoir: les *sels de mercure*, dont il n'a pas la toxicité, et *l'iodoforme*, dont il n'a pas l'odeur désagréable et le prix élevé.

« M. le docteur Carence a employé la solution mère au tiers dans un cas de plaie du pied en pleine suppuration, comprenant tous les orteils et résultant d'une brûlure au troisième degré. Dès la première application, l'odeur disparaissait et la plaie prenait nne couleur vermeille.

« Au bout de huit jours, la cicatrisation, d'ordinaire si lente à la suite de plaies par brûlures, prenait un essor tel qu'elle s'est produite en treize jours, c'est-à-dire un mois au moins avant le terme qu'il eût fallu atteindre avec les pansements ordinaires.

« Même succès dans un cas de fracture de la jambe avec plaie ulcérée et dans un cas d'ulcères variqueux. M. le professeur Tédenat s'est servi de la solution en lavages après empyème et pour le pansement des plaies infectées: il en a tiré de bons résultats. »

— Sur de prétendues expériences du XVIII^e siècle relatives à l'influence extérieure de substances renfermées dans des tubes. Note de M. W. de Fonvielle.

« Pivati, archiviste de l'Université de Bologne, publia en 1747, à Lucques, un ouvrage intitulé *Della elettricita medica*, dans lequel il rendait compte de prétendues expériences exécutées à Turin par M. Bianchi, célèbre médecin de cette ville et auteur de la *Purgation électrique*.

« Au lieu d'absorber les médicaments comme dans la méthode ordinaire, on les renfermait dans des tubes hermétiquement scellés, et la vertu purgative s'exerçait par des effluves qui sortaient des pores du verre en même temps que l'étincelle électrique.

« Le bruit de cette découverte s'étant répandu en France, l'abbé Nollet entreprit un voyage en Italie dans le seul but de coutrôler les faits énoncés. Le résultat des observations du savant physicien fut, il n'est pas besoin de le dire, complètement négatif. Il en rendit compte à l'Académie des sciences de Paris, qui publia son travail dans le volume de 1749, où on peut le lire aux pages 744 et suivantes. L'abbé Nollet examine, par la même occasion, d'autres prétendues expériences de M. Verati, de Bologue, qui soutenait que l'odeur des parfums s'exhalait à travers les pores du verre. Le P. Beccaria, alors âgé de trente-cinq ans, fut un des sujets soumis à l'expérimentation de la purge électrique et trouvés absolument réfractaires.

« Malgré l'insuccès complet de ces épreuves, Winkler, professeur à l'Académie de Leipzig, persista à maintenir qu'elles étaient décisives. Ce savant était célèbre pour avoir eu l'idée fort ingénieuse de remplacer la main par un coussin en crin dans la construction des machines électriques. Aussi son opinion balança pendant quelque temps celle de l'abbé Nollet. La Société royale de Londres ordonna des expériences, qui furent exécutées par Watson, un des correspondants de Franklin et un des plus habiles électriciens du temps. Les conclusions de Watson, identiques à celles de Franklin, furent radicalement défavorables et insérées aux pages 231 et suivantes des *Transactions philosophiques* pour 1751.

« Depuis lors, il ne fut plus question de transporter les propriétés médicinales au travers du verre, par la puissance électrique; on ne s'occupa plus que d'étudier, en eux-mêmes, les effets des fluides; la véritable électricité médicale prit naissance dès que l'on se fut débarrassé de cette action chimérique. Priestley rend compte de ces

événements singuliers dans son *Histoire de l'Électricité* (4e édition, p. 143, Londres, chez Bathurst, 1775). L'auteur termine son intéressante notice en rappelant que, pendant plusieurs années, ces expériences avaient troublé tous les électriciens d'Europe, qu'elles avaient occasionné de très grandes dépenses, mais que les personnes qui assistèrent aux épreuves de contrôle finirent par être toutes convaincues de la futilité de ces assertions extravagantes, et cela, quoique la plupart fussent fortement prévenues en faveur des prétendus inventeurs. Leur conclusion finale eut lieu dans les villes mêmes où ces théories étranges avaient pris naissance. »

— Sur une matière textile artificielle ressemblant à la soie, par M. DE CHARDONNET. Extrait d'un paquet cacheté déposé le 12 mai 1884, et ouvert en séance.

— MM. MAUMENÉ et LIMB adressent une note « sur la marche à suivre pour obtenir des hydrates définis. » Rien autre au *Compte rendu.*

SYNTHÈSE DE LA GLUCOSE

Le journal anglais *Nature* publie l'article suivant de M. A.-E. Tutton sur la synthèse de la glucose.

Nos connaissances chimiques viennent de s'enrichir d'une autre acquisition fort importante. La glucose, communément appelée sucre de raisin, a été préparée artificiellement par les docteurs Emile Fischer et Julius Tafel dans le laboratoire de chimie de l'Université de Würsburg. Cette heureuse découverte, annoncée dans le dernier numéro du *Berichte*, était attendue depuis longtemps et ne peut manquer de produire une vive satisfaction dans les centres chimiques du monde entier. Comme c'est généralement le cas dans les synthèses de ce genre, non seulement le sucre lui-même a été effectivement préparé, mais, ce qui est au moins aussi important, une considérable lumière a jailli sur la question tant discutée de la constitution des sucres. Un attribut, très remarquable, encore qu'inattendu, du sucre artificiel, consiste en ce que ce produit est totalement incapable de dévier un rayon de lumière polarisée. Comme on le sait, il existe plusieurs variétés naturelles de glucose qui, toutes, peuvent être exprimées par la même constitution empirique $C^6H^{12}O^6$, et possèdent le pouvoir de dévier le plan de polarisation; la dextrose, ou sucre de raisin, dévie, comme son nom l'indique, le plan de polarisation à droite, comme le font d'autres variétés moins importantes, tandis que la lævulose, ou sucre de fruit, dévie le plan à gauche. Mais en préparant artificiellement une glucose de la composition $C^6H^{12}O^6$, il y a tendance égale à la formation de l'une ou de l'autre variété, et il est probable que la dextrose et la lævulose, étant simultanément formées, se neutralisent ainsi réciproquement et produisent un mélange totalement inactif. Il se peut que les deux sortes, comme dans le cas de l'acide racémique, se forment côte à côte et se neutralisent l'une l'autre dans la solution, ou même qu'il y ait, comme cela arrive avec l'acide tartrique vraiment inactif, une véritable neutralisation dans l'intérieur de la molécule elle-même. La question est de savoir laquelle de ces deux hypothèses est la vraie, et des recherches ultérieures en décideront.

La substance employée comme base de l'opération a été l'acroléine $CH^2=CH-CHO$, l'aldéhyde dérivé par oxydation de l'alcool allylique. L'acroléine fut d'abord convertie en son bibromure $CH^2Br.CHBr.CHO$, qui fut ensuite traité avec de l'eau de baryte froide, d'où le brome fut enlevé par le baryum, laissant le sucre artificiel en solution. On éprouva une réelle difficulté à isoler le sucre, mais on la surmonta définitivement par l'emploi de l'hydrazine de phényle $C^6H^5.AzH.AzH^2$, qui forme un composé hydrazine de la formule $C^{18}H^{22}Az^4O^4$ avec le nouveau sucre, très semblable aux composés formés par l'hydrazine de phényle avec la dextrose et la lævulose ordinaires. On trouva ensuite que ce composé d'hydrazine de phényle donnait par réduction une base $C^6H^{13}AzO^5$

qui, traitée avec l'acide azoteux, se sépara de son azote et laissa une substance sirupeuse qui possède toutes les propriétés des sucres et se distingue seulement du sucre ordinaire de raisin par son inactivité optique.

En peu de mots, voici comment on opéra :

On fit dissoudre 75 grammes d'hydrate de baryum pur cristallisé dans un peu plus d'un litre d'eau et 50 grammes de bibromure d'acroléine préalablement redistillé que l'on ajouta goutte à goutte; on agita continuellement le flacon, entouré d'eau glacée, pendant une heure environ. On traita de la même manière huit quantités successives jusqu'à ce que, dans toutes, 400 grammes de bibromure d'acroléine eussent été convertis en sucre. On mélangea ensuite ces huit portions séparées que l'on acidifia légèrement avec de l'acide sulfurique, et l'on précipita le baryum avec une solution de sulfate de soude. Après avoir enlevé tout le baryum par filtration, on neutralisa la solution avec de la soude et l'on réduisit le tout par évaporation à 1 litre 1/2. Après refroidissement, on ajouta une solution de 50 grammes d'hydrochlorure d'hydraziue de phényle et de 50 grammes d'acétate de soude cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau; après un repos de 12 heures, une résine brun rougeâtre se sépara et fut enlevée par filtration. On ajouta encore 150 grammes d'hydrochlorure d'hydrazine de phényle et la même quantité d'acétate de soude, et l'on chauffa la solution sur bain-marie. Après un nouveau repos de quelque temps, la solution devint trouble et, au bout de quelques heures, il s'en sépara un précipité noir, en partie cristallin et en partie résineux. Après avoir lavé et séché, puis agité avec de l'éther, trituré avec de l'alcool pour enlever les impuretés organiques, et extrait les sels inorganiques par l'eau bouillante, on obtint finalement isolé le composé d'hydrazine de phényle.

L'analyse du composé recristallisé indique que sa composition est $C^{18}H^{22}Az^{4}O^{4}$, et ses propriétés sont très semblables à celles du composé hydrazine de phényle du sucre de raisin ordinaire; les deux corps ont des points de fusion identiques, 205° centigrades. Le nouveau produit est presque insoluble dans l'eau, l'éther et le benzène, et ne se dissout que difficilement dans l'eau chaude; il est plus soluble dans l'acide acétique glacial, mais la solution prend vite la nuance rouge foncé. Il cristallise de l'alcool chaud en agrégations de jolis petits prismes, tandis que le composé de sucre de raisin ordinaire cristallise en agrégations de fines aiguilles. On le distingue, en outre, de ce dernier composé par le fait qu'une couche de 20 centimètres cubes d'épaisseur n'a aucune action sur un rayon de lumière polarisée.

Lorsqu'on réduit le nouveau corps au moyen du zinc en poudre et de l'acide acétique, il se produit une base analogue à celle qui est formée par la réduction du composé correspondant hydrazine de phényle du sucre de raisin. On éprouva de la difficulté à isoler cette base, à cause de la nature non cristallisable de son acétate; mais on découvrit heureusement que son oxalate était cristallin et facile à obtenir pur. Cela permit d'effectuer son analyse, et les nombres trouvés indiquent la composition :

$$(C^{6}H^{13}AzO^{5}).C^{2}H^{2}O^{4}.$$

Cette base réduit, chauffée, la solution Fehling et régénère avec l'hydrazine de phényle le composé originel; mais, encore une fois, elle est optiquement inactive.

Finalement, par l'action de l'acide nitreux, l'azote commença de suite à se dégager, et, lorsque l'évolution eût cessé, on neutralisa le liquide avec de la soude, on vaporisa dans le vide, et le résidu fut extrait avec l'alcool. Par l'évaporation de l'alcool, le sucre fut laissé à l'état d'un sirop brun clair, exempt d'azote et de cendre, d'une saveur douce et capable de réduire instantanément la solution de Fehling.

Jusqu'à ce jour, deux hypothèses, relativement à la constitution des sucres, se sont assez également contrebalancées. Suivant l'une, les sucres sont considérés, en vertu des pouvoirs qu'ils ont de réduire les solutions ammoniacales d'argent, comme des aldéhydes contenant aussi des groupes d'alcool; dans ce cas, le sucre de raisin devrait avoir la formule $CH^{2}OH - (CHOH)^{4} - CHO$. Mais on a démontré depuis que la propriété de

réduire les solutions ammoniacales d'argent n'appartient pas exclusivement aux aldéhydes, car la série des corps connus sous le nom d'alcools kétone la possède également, d'où l'on peut exprimer aussi le sucre de raisin par $CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - CH^2OH$. Les deux théories expliquent la plupart des réactions connues jusqu'à présent des glucoses, d'où il suit que le sujet reste à l'état de question ouverte. Les docteurs Fischer et Tafel, cependant, pensent que leur synthèse tirée de l'acroléine qui est elle-même un aldéhyde, tend à prouver que la première hypothèse est la seule exacte. L'action de l'eau de baryte sur le deuto-bromure cause évidemment un simple échange de brome en hydroxyle, et il est presque certain que le premier produit de la réaction est un aldéhyde de glycérine. Toutefois, cette dernière substance paraît se polymériser d'abord, sous l'influence de l'eau de baryte, en sucre, deux molécules d'aldéhyde de glycérine s'unissant pour former une molécule de glucose.

En considération du fait de sa dérivation de l'acroléine, le nom d'*acrose* a été donné au sucre qui a été synthétiquement formé et isolé avec tant d'habileté et tant de certitude basée sur des déterminations incontestables. Il est certain que ce nom restera comme un mémento du progrès accompli dans la chimie organique pendant l'année 1887.

SUR LES ACIDES SULFOCYANIQUE ET CYANIQUE LIBRES

ET LEURS COMBINAISONS AVEC L'ÉTHER ET LES ALCOOLS

Par PETER KLASON.

(*Journal für praktische Chemie*, août 1887, p. 400.)

I

Woehler décrit ainsi ses essais de préparation de l'acide sulfocyanique anhydre :

« J'ai introduit de petites boulettes de sulfocyanate de mercure séché à 80° centigrades « dans du gaz sulfhydrique contenu dans une éprouvette sur la cuve à mercure. On a « observé à chaque fois les mêmes phénomènes : les boulettes deviennent aussitôt « jaunes puis noires, le mercure monte dans l'éprouvette, et sur les parois ruisselle un « liquide clair comme l'eau, ayant les apparences de l'éther qui bientôt jaunit et se « concrète en une matière jaune orangée. Lorsque l'on déplace le tube, on ne trouve « plus d'acide sulfocyanique, mais l'on perçoit une odeur prononcée d'acide prussique. « Les choses se passent exactement de même lorsque l'on traite le sulfocyanate de « mercure par le gaz chlorhydrique. »

Liebig fit passer du gaz chlorhydrique sur le rhodanate de potassium fondu : « L'acide « sulfocyanique qui se sépare, dit-il, se décompose pour la plus grande partie avant « d'arriver dans l'allonge de la cornue. Le col de cette dernière se recouvre d'une « masse épaisse qui apparaît colorée en rouge foncé, rouge orangé, et, par endroits, « en jaune pur. Il ne se dégage dans la réaction aucun gaz permanent, mais tous les « autres produits qui prennent naissance se condensent dans l'eau. Celle-ci devient très « acide en raison de l'acide chlorhydrique absorbé; il se dépose des gouttelettes de « sulfure de carbone incolore; on observe enfin une odeur très prononcée d'acide « cyanhydrique. »

Enfin Hermès, qui s'est occupé de cette préparation, dit : « Au contact de l'hydrogène « sulfuré, le sulfocyanate de mercure s'échauffe notablement, et, au bout de peu de « temps, on voit se rassembler dans le récipient un liquide incolore ayant l'apparence « de l'éther et qui se colore rapidement en jaune. Ce liquide se prend en une masse « cristalline qui se liquéfie de nouveau à la seule chaleur de la main. »

En répétant ces essais sur de grandes quantités de réactifs, Hermès observa de violentes explosions. Celles-ci étaient provoquées vraisemblablement par la présence de nitrate de mercure dans le sulfocyanate employé; en effet, il n'est pas possible de pré-

parer un sulfocyanate pur en partant du nitrate mercurique, ainsi que l'avait fait Hermès. On n'obtient le sulfocyanate de mercure pur qu'en unissant l'acide sulfocyanique à l'oxyde de mercure. Avec un semblable produit, on n'a aucune explosion à craindre lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré.

Les extraits qui précèdent suffisent à prouver l'instabilité de l'acide sulfocyanique anhydre. Aussi les essais que j'ai institués avaient-ils plutôt pour but d'étudier les produits de décomposition de l'anhydride sulfocyanique que la préparation même de ce composé.

Expérience I.

On a fait passer du gaz chorhydrique sec sur du rhodanate de potassium également sec, à la température ordinaire, puis à 100° centigrades. Il n'y a point d'apparence de réaction, même à 100°. Le sel se colore légèrement en jaune, ce qui doit tenir à la présence de traces d'humidité. On peut donc dire que l'acide chlorhydrique sec est sans action sur le sulfocyanate de potassium jusqu'à la température de 100° centigrades.

Expérience II.

On a fait passer du gaz chlorhydrique sec dans du sulfocyanate d'ammonium en fusion. Ce sel, préalablement desséché dans le vide à 100°, a été chauffé au bain d'huile jusqu'à commencement de fusion, puis on a envoyé dans la masse le gaz chlorhydrique. Celui-ci est entièrement absorbé. Sur les parois du ballon, du tube de dégagement et de l'allonge, se dépose un corps amorphe jaune orangé. Le produit distillé liquide consiste essentiellement en sulfure de carbone et acide cyanhydrique. Le produit concret jaune est un mélange d'acide persulfocyanique et d'acide dithiocyanique. Dans le résidu, on trouve du chlorure d'ammonium et de la mélamine, à côté de rhodanate d'ammonium non attaqué. La réaction, en effet, se trouve bientôt interrompue par la formation du chlorhydrate d'ammoniaque qui empêche le passage du gaz chlorhydrique.

Expérience III.

On a soumis le sulfocyanate de mercure à l'action des gaz sulfhydrique et chlorhydrique. Le sulfocyanate mercurique a été préparé par digestion d'oxyde mercurique récemment précipité dans une solution aqueuse étendue d'acide sulfocyanique. Les premières portions d'oxyde de mercure se dissolvent complètement; plus tard, l'oxyde se colore d'abord en jaune (sel basique signalé par Berzélius), puis il pâlit, et, en présence d'un léger excès d'acide, finit par se décolorer à peu près complètement. Lavé et séché dans le vide, le sulfocyanate de mercure est une poudre cristalline blanche teintée de jaune, insoluble dans l'eau. Sa couleur fonce un peu à la lumière.

Sur le sel ainsi préparé, on a fait passer un courant lent de gaz sulfhydrique; il est probable que de l'acide sulfocyanique est déplacé dans ces conditions; mais la réaction est si superficieile qu'il a été impossible de condenser quoi que ce soit.

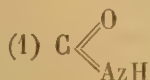
Au contraire, le gaz chlorhydrique agit énergiquement; le produit s'échauffe, brunit, et dans le récipient se condense un sublimé blanc, combinaison de l'acide sulfocyanique avec l'acide chlorhydrique. La quantité de ce composé était faible, et l'on n'a pu condenser aucun autre produit.

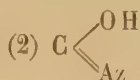
Expérience IV.

On a distillé dans le vide une dissolution aqueuse à 10 pour 100 environ d'acide sulfocyanique. Les vapeurs ont été dirigées sur une colonne de chlorure de calcium fondu, chauffé vers 40°, et condensées ensuite dans un ballon disposé au sein d'un bon mélange réfrigérant. Pendant toute l'opération, on a maintenu une bonne dépression dans l'appareil (40 millimètres de mercure au maximum). Il s'est condensé dans le récipient un liquide faiblement jaunâtre, mobile, qui, au sortir du mélange réfrigérant, s'est transformé totalement dans l'espace de quelques minutes, avec fort dégagement de chaleur, en un corps solide, amorphe, de couleur jaune. Le phénomène offre la plus grande analogie avec la transformation de l'acide cyanique anhydre en cyamélide.

Si l'on extrait quelques gouttes du liquide encore fortement refroidi et qu'on le dépose sur un verre de montre, il se volatilise à peu près aussi vite que l'éther.

L'acide sulfocyanique anhydre est donc très volatil; son odeur est vive et pénétrante. Il offre donc la plus frappante analogie avec l'acide sulfocyanique; comme lui, il se polymérise à la moindre élévation de température, en dégageant beaucoup de chaleur. Cette similitude de propriétés permet de conclure à l'identité de constitution. Tous les faits connus semblent affirmer que les acides cyanique et sulfocyanique à l'état anhydre sont des combinaisons imidées (1) qui, dans leurs solutions aqueuses, existent à l'état d'acides hydroxylés (2) :





Le passage d'une forme à l'autre s'effectue sous l'action des agents les plus faibles.

II

L'acide sulfonique aqueux et ses propriétés.

La meilleure méthode de préparation de l'acide sulfocyanique aqueux consiste à décomposer le sulfocyanate de baryum par l'acide sulfurique.

Une solution aqueuse d'acide rhodanique ne peut être distillée sans décomposition à la température ordinaire. Mais si l'on opère sous pression réduite, on n'observe aucune décomposition lorsque la teneur en acide anhydre ne dépasse pas 10 pour 100. — Une solution sulfocyanique à 10 pour 100 se décompose déjà lentement, à la température ordinaire, en engendrant de l'acide persulfocyanique et de l'acide prussique.

Cependant on peut distiller sans perte appréciable de l'acide marquant jusqu'à 30 pour 100 dans le vide; pour obtenir une solution très forte d'acide sulfocyanique, il suffit, par conséquent, de traiter une solution aqueuse convenablement concentrée et refroidie de sulfocyanate de potassium par une quantité équivalente d'acide chlorhydrique également froid, et de distiller sous une pression inférieure à 40 millimètres de mercure.

L'acide sulfocyanique aqueux est d'autant plus stable qu'il se trouve en solution plus étendue. Il n'est réellement inaltérable qu'à moins de 5 pour 100 de CAzHS. On reconnaît dans cette solution la plus petite trace de décomposition au moyen de l'eau iodée. Ce réactif n'affecte nullement, même après longtemps, l'acide aqueux pur; mais pour peu que celui-ci soit mélangé de produits de décomposition, l'iode détermine soit immédiatement, soit au bout de quelque temps, la séparation d'un précipité jaune amorphe.

Une solution à 10 pour 100 d'acide sulfocyanique, encore plus une solution à 20 pour 100, dégage une odeur suffocante; elle produit des fumées blanches à l'approche d'une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque. Une solution à 20 pour 100 ou au delà ne peut être conservée pendant quelques jours que dans un mélange réfrigérant. Dès que la température s'élève, il se forme en abondance de l'acide persulfocyanique.

L'acide sulfocyanique forme-t-il avec l'eau des hydrates comparables à ceux qu'engendrent les hydracides? L'expérience répond clairement non, car, d'une part, la fraction qui distille est toujours plus riche en acide que la portion restant dans la cornue; en second lieu, on constate qu'au début de la distillation dans le vide le liquide bout à 20° environ au-dessous du point d'ébullition de l'eau pure, et que la température s'élève peu à peu régulièrement sans marquer de point d'arrêt. L'affinité de l'acide sulfocyanique pour l'eau est à peu près la même que celle de l'acide cyanique. La combinaison de l'acide et de l'eau se trouve dissociée dès avant le point d'ébullition de l'eau, et le composé le plus volatil, l'acide, passe en plus grande proportion dans le liquide distillé.

III

Combinaisons moléculaires de l'acide sulfocyanique avec d'autres corps.

L'eau et l'hydrure de sulfocyanogène n'ont entre eux, comme nous venons de le voir, qu'une affinité peu marquée, si bien qu'on n'a pu observer aucun indice de combinaison à proportion fixe. Cependant, l'acide sulfocyanique contracte avec beaucoup d'autres corps, notamment avec l'éther et les alcools, des combinaisons d'une certaine stabilité. Je vais en décrire quelques-unes. Toutes sont liquides et leur individualité ne peut être caractérisée, par suite, que par la fixité de leur point d'ébullition et la constance des proportions des composants. On n'arrive à préparer ces combinaisons que dans le vide; à la pression normale, elles se détruisent, soit parce que le radical sulfocyanogène se modifie, soit parce qu'il engendre avec l'alcool de nouvelles combinaisons.

Acide sulfocyanique et éther. — En battant avec de l'éther une liqueur aqueuse de rhodanate alcalin additionnée d'un acide minéral fort, presque tout l'acide sulfocyanique déplacé entre en dissolution dans l'éther; la température s'élève de plusieurs degrés, indice de l'affinité de l'éther et de l'acide sulfocyanique. Soumettons la liqueur éthérée à la distillation; elle commence à bouillir à peu près au point d'ébullition de l'éther, puis la température s'élève jusque vers 63° et se maintient constante à ce point. Les premières portions condensées ne contiennent point d'acide sulfocyanique; peu à peu, celui-ci apparaît et augmente jusqu'à représenter 4 à 5 pour 100 du liquide recueilli. Avec l'éther, il passe une grande quantité d'eau, souvent plus que l'éther condensé n'en peut tenir en dissolution. En continuant à distiller, le produit de la cornue s'échauffe peu à peu jusque vers 79°, mais la température de la vapeur reste sensiblement fixe à 63°. Le contenu de la cornue, d'abord incolore ou rougeâtre, se colore en jaune, puis, à un moment donné, se trouble par suite de la séparation d'acide persulfocyanique. A partir de cet instant, la proportion de l'acide dans la cornue se maintient entre 30° et 36° et n'augmente plus jusqu'à la fin de la distillation. Si, lorsque le liquide commence à déposer de l'acide persulfocyanique, on continue à le distiller dans le vide, on voit le thermomètre se fixer à 30° centigrades, sous une pression de 40 millimètres de mercure environ; tout distille, sauf un résidu insignifiant d'acide persulfocyanique. Le liquide condensé est incolore, de poids spécifique 0.9276; il se compose de :

Acide sulfocyanique........................	42 »	pour 100.
Éther..	51.5	—
Eau..	6.5	—

et contient, par conséquent, molécules égales d'éther et d'acide sulfocyanique :

$$HSCAz + C^4H^{10}O.$$

On peut éliminer la plus grande partie de l'eau au moyen de chlorure de calcium fondu; mais la combinaison déshydratée ne peut être distillée sans altération, même dans le vide; son point d'ébullition est situé, en effet, aux environs de 50°, température à laquelle la formation d'acide persulfocyanique devient très active.

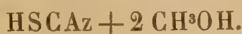
La combinaison moléculaire de l'éther et de l'acide sulfocyanique est une huile limpide, fortement réfringente, insoluble dans l'eau; elle fume à l'air et répand des vapeurs suffocantes qui provoquent la toux. Cette combinaison se modifie bientôt, même lorsqu'on la conserve dans un local froid; elle se colore en jaune et laisse déposer des cristaux d'acide persulfocyanique.

Une détermination de densité de vapeur par la méthode de Hofmann a montré que la combinaison n'existe pas en vapeur et qu'elle se trouve dissociée en éther et acide sulfocyanique.

Acide sulfocyanique et alcool méthylique. — Elle s'obtient comme la précédente. Pour préparer une dissolution d'acide sulfocyanique dans l'alcool méthylique, j'ai mis en suspension dans 400 centimètres cubes d'alcool méthylique fort 100 grammes de rho-

danate d'ammonium pur et sec, et j'ai envoyé dans le mélange bien refroidi du gaz chlorhydrique sec. Le liquide, séparé du chlorhydrate d'ammoniaque et soumis à la distillation, commence à bouillir au point d'ébullition de l'alcool; la température s'élève peu à peu jusque vers 100°; mais, bien avant, il se forme des produits de décomposition qui sentent mauvais. Par le refroidissement, le contenu de la cornue se prend en une masse solide, mélange de chlorure d'ammonium et d'autres substances.

Les choses se passent différemment lorsque l'on opère dans le vide. Il importe de maintenir une forte dépression et de refroidir le récipient jusque vers — 18°. On obtient un liquide distillé limpide, et il ne reste dans la cornue que du sel ammoniac avec un peu de rhodanate non décomposé. Rectifié dans le vide, ce liquide commence à distiller vers 10°, et la température s'élève peu à peu jusqu'à 22°. Si l'on interrompt l'opération, on trouve dans la cornue des proportions respectives d'alcool et d'acide correspondant à une combinaison de 2 molécules du premier avec 1 molécule du second :



$$HSCAz + 2\,CH^3OH.$$

On a trouvé acide sulfocyanique 47 pour 100; le calcul demande 47.9 pour 100. On peut distiller cette combinaison dans le vide, quoique déjà vers 25° elle commence à se dissocier en ses composants.

C'est un liquide incolore formant des nuages épais à l'approche de l'ammoniaque. Son odeur est très suffocante et son contact avec la peau provoque la formation immédiate d'ampoules. Cette combinaison est très peu stable; elle se décompose bientôt en formant nombre de produits dont l'étude m'occupe encore.

Acide sulfocyanique et alcool éthylique. — Pour individualiser cette combinaison, on a opéré comme pour l'alcool méthylique. Par distillation dans le vide, on a obtenu une série de fractions contenant 29 pour 100 d'acide sulfocyanique; la proportion :

$$HSCAz : 2\,C^2H^5OH$$

en exige 30.1 pour 100. — Cette combinaison distille à environ 35° dans le vide; elle ressemble beaucoup à la précédente et se décompose encore plus facilement qu'elle : une preuve qu'il s'agit bien là de combinaisons véritables, puisque la teneur en acide sulfocyanique est moindre dans ce second composé et que, si l'on avait affaire à des dissolutions, il devrait en résulter, au contraire, une plus grande stabilité.

Acide sulfocyanique et alcool isoamylique. — L'alcool amylique extrait l'acide sulfocyanique de ses solutions aqueuses. La solution amylique peut être distillée sans décomposition dans le vide. Par fractionnement, on arrive à obtenir un liquide à point d'ébullition constant de 54° environ (sous 40 millimètres de mercure), qui contient 17 pour 100 d'acide sulfocyanique. La formule :

$$HS.CAz + 3\,C^5H^{12}O^2$$

exige 18.2 pour 100 d'acide sulfocyanique.

IV

Combinaison de l'acide cyanique avec l'éther. — Conclusions théoriques.

On connaît les produits engendrés par l'acide cyanique avec l'eau et avec les alcools. L'acide cyanique déshydraté se métamorphose facilement en cyamélide; avec l'eau, il se décompose en acide carbonique et ammoniaque; avec les alcools, il forme des uréthanes ou des éthers allophaniques.

D'après ce qu'on vient de lire pour l'acide sulfocyanique et les combinaisons moléculaires qu'il forme avec les alcools, on peut admettre par analogie que l'acide cyanique engendre avec les alcools des combinaisons moléculaires du même ordre qui se décomposent ensuite en formant des uréthanes. Des difficultés pratiques m'ayant empêché de constater par expérience la formation de semblables combinaisons alcooliques, je me suis attaché à prouver l'existence d'une combinaison moléculaire avec l'éther.

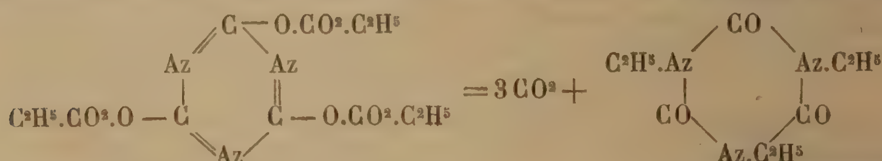
Une solution aqueuse de cyanate de potassium refroidie à 0° a été traitée par l'éther

également froid, puis additionnée avec précaution d'acide chlorhydrique étendu. L'éther se charge d'une grande partie de l'acide cyanique mis en liberté. A la distillation, cette liqueur éthérée finit par bouillir à 70° et même au-dessus ; quoique je n'aie pas réussi à isoler une fraction à proportions définies, ces circonstances indiquent bien nettement qu'il y a combinaison moléculaire entre l'éther et l'acide cyanique. La liqueur dépose peu à peu une poudre blanche de cyanate et de carbonate d'ammoniaque. J'admets donc que l'acide cyanique existe en solution éthérée sous la forme d'oxydérivé. Liebig ayant observé que la solution aqueuse de cyanate de potassium, traitée par l'acide chlorhydrique, a tendance à former un cyanate acide de potassium, il me paraît également admissible que l'acide cyanique existe en solution aqueuse, aussi bien que dans son sel de potassium à l'état d'oxydérivé.

Cette manière de voir est en désaccord apparent avec la formation des éthers isocyaniques par distillation du cyanate de potassium avec les sulfovinates. Mais cette réaction se passant à température élevée, on me concédera qu'une transposition moléculaire du cyanate normal en isocyanate est dans l'ordre des faits probables.

Dans un de leurs derniers mémoires, Würtz et Henninger (1) décrivent la réaction de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potassium sec; le produit principal est le cyanurate de carboxéthyle. Comme cette combinaison par perte d'acide carbonique se métamorphose en éther cyanique ordinaire de Würtz, les auteurs ont considéré le cyanurate de carboxéthyle comme un isodérivé.

Je crois que cette réaction peut s'expliquer tout aussi bien en admettant le cyanurate de carboxéthyle de constitution normale, comme le montrent les formules suivantes :



FANTAISIES DE NOMENCLATURE CHIMIQUE

Avis à MM. les Médecins et Pharmaciens.

Sous ce titre nous trouvons dans le numéro du *Chemiker Zeitung*, d'octobre 1887, quelques réflexions fort judicieuses du directeur-éditeur de ce journal, le docteur Krause. Nous croyons intéresser nos lecteurs en les reproduisant :

Dans ces derniers temps, il est devenu de mode de donner aux produits chimiques récemment introduits dans la pratique médicale des noms qui rappellent leurs propriétés thérapeutiques. Le docteur Vulpius a déjà fait observer qu'il pourrait résulter de cette nomenclature fantaisiste des confusions et des erreurs de tous genres. Nous admettons que l'on conserve, pour la commodité, le nom d'*antipyrine* au lieu de celui de phénylediméthylepyrazolon ; mais nous ne voyons aucune raison pour changer le nom de l'acétanilide et pour le travestir, à l'usage du corps médical, sous la dénomination d'*antifébrine*.

La liste des succédanés de la quinine, des apyrétiques artificiels est sans doute loin d'être close. Aussi pouvons-nous nous attendre à voir se réaliser les promesses du docteur Vulpius qui nous annonce, à bref délai, une *antithermine*. Les choses ne pourront en rester là, et l'émulation s'en mêlant, les fabricants mettront au jour, successivement, une *contrapyrine*, une *contrafébrine*, une *contrathermine*, une *contracalorine*, une *contraignine;* puis nous aurons *fébrifugine*, *pyrofugine*, *pyrophobine*, etc., etc.

(1) *Comptes rendus*, t. 100, p. 1419.

Il appartient aux médecins surtout de s'opposer au développement de cette mode ridicule et qui cache tout simplement une spéculation peu honnête. Voici un exemple de ce qui se produit aujourd'hui qui permet de se faire une idée de ce que nous verrions à bref délai si les choses continuaient de la sorte.

Quelques négociants ont fait le dépôt, dans différents pays, de la dénomination *antifébrine*, comme marque de fabrique. Ils cherchent ainsi à monopoliser sous une estampille qui est leur propriété légale, un produit connu depuis longtemps, l'acétanilide, que chacun a le droit évident de fabriquer et de vendre librement.

La maison K... et C°, de Berlin, annonce dans ses prospectus qu'elle poursuivra devant les lois tous ceux qui se serviront pour l'acétanilide du nom d'antifébrine déposé par elle en Amérique et en d'autres pays.

Assurément des distinctions de cet ordre ne subsisteraient pas longtemps dans les pays où le mouvement scientifique est actif et développé ; mais ailleurs, dans les États dont la presse médicale s'alimente uniquement de nos publications, il est évident que la reproduction des mémoires où il est question d'*antifébrine* a pour résultat de faire une publicité gratuite aux maisons concessionnaires du nom. Les médecins s'accoutument à prescrire l'*antifébrine* et on ne peut douter que le pharmacien qui aura à exécuter l'ordonnance ne soit pas ou du moins ne se croie pas en droit de délivrer l'acétanilide au lieu et place de l'antifébrine.

Il est donc à souhaiter que les corps médicaux, dès qu'ils auront connaissance de ces faits, cessent de faire de la réclame à l'antifébrine, en rayant ce nom de leurs mémoires et de leurs ordonnances. Sinon, MM. les médecins et pharmaciens continueraient à se faire les courtiers inconscients de tels négociants qui ont eu l'habileté de breveter indirectement, en tant que médicament, un produit scientifique dès longtemps connu, qu'ils cherchent à monopoliser par le moyen d'un simple dépôt d'étiquette.

BREVETS PRIS EN FRANCE SUR LES ARTS CHIMIQUES

Avril 1887.

I. — Produits chimiques.

— 180866. — 7 décembre 1886, Boyé, à Saint-André-de-Sangonis (Hérault). — Substance destinée à rendre la santé aux vignes et autres végétaux atteints d'asthénie, appelée *nigricine*.

— 180080. — 4 décembre 1886, Brin (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'appareil pour la fabrication de l'ozone.

— 180081. — 4 décembre 1886, Brin (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés au traitement des pyrites de cuivre et de fer pour la fabrication d'acide sulfurique et d'oxydes de cuivre et de fer, ainsi qu'au traitement de ces derniers, en vue de produire du cuivre métallique et les oxydes les plus élevés du fer.

— 180082. — 4 décembre 1886, Brin (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication des oxydes métalliques.

— 180101. — 6 décembre 1886, Hicks, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Composition lubrifiante.

— 180156. — 8 décembre 1886, Hood et Salamon, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide métastannique, son application à l'épuration du sulfate d'alumine et sa revivification après l'épuration.

— 180193. — 9 décembre 1886, Howatson, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des eaux d'égout.

— 180222. — 11 décembre 1886, Digeon, rue de Lancry, 56, Paris. — Appareil producteur de gaz acide carbonique à lavage multiple, applicable au tirage des boissons sous pression, à la fabrication des eaux gazeuses, etc.

— 180259. — 13 décembre 1886, Dorion, rue du Chevalier-Roze, 2, Marseille. — Nouveau procédé de distillation du soufre, dit : *Distillation forcée.*

— 180317. — 16 décembre 1886, Dumont, représenté par Josse, rue de Bondy, 48, Paris. — Procédé pour l'épuration des eaux.

— 180324. — 17 décembre 1886, Société anonyme du filtre Chamberland (système Pasteur), représentée par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés aux filtres servant à la purification physique et chimique des eaux d'alimentation.

— 180285. — 20 décembre 1886, Société H.-J. Merk et Ce représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Procédé pour préparer des sulfo-phosphates d'ammonium et de potassium.

— 179960. — 25 novembre 1886, Byz, représenté par la Société internationale des inventions modernes, boulevard Saint-Germain, 30, Paris. — Nouveau procédé pour fabriquer du tannin et autres matières coriaires sous forme de grains brillants mi-transparents.

— 180009.— 30 novembre 1886, Truchelut (les sieurs), 30 novembre 1886, quai de Valmy, 93, Paris. — Perfectionnements dans la méthode de traitement des matières azotées, en vue d'en retirer l'ammoniaque.

— 180031. — 2 décembre 1886, Société pour l'industrie chimique à Bâle, représentée par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Nouveau procédé de fabrication de l'antipyrine et produits nouveaux obtenus dans cette fabrication.

II. — Matières colorantes. — Encres.

— 180201. — 9 décembre 1886, Société Dahl et Ce, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Matières colorantes tétrazotées rouges, formées par un nouveau disulfate de β-naphtylamine.

III. — Poudres et matières explosibles.

— 180179. — 9 décembre 1886, Johnston et Smith, représentés par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Perfectionnements apportés aux fusées destinées à l'usage de la dynamite et autres explosifs (Brevets anglais).

IV. — Corps gras, bougies, savons, parfumerie.

— 180086. — 4 décembre 1886, Brunet (demoiselle), représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Huile pour la toilette des cheveux, dite : *Huile capillaire.*

— 180142. — 7 décembre 1886, Labarthe, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Genre de sel caustique destiné principalement au traitement des fibres animales et végétales et au blanchiment des tissus de lin, coton, chanvre et laine.

— 180162. — 8 décembre 1886, Rabattu, représenté par Casalonga, rue des Halles, 15, Paris. — Nouveau procédé de fabrication du savon.

— 180258. — 11 décembre 1886, Tétéfort (les sieurs), rue Bérard, à Marseille. — Nouveau serpentin de chauffage devant être appliqué principalement à liquéfier les corps gras et figeables pour les extraire facilement des récipients qui les contiennent.

V. — Essences, résines, cires, caoutchouc.

— 180161. — 8 décembre 1886, Hélouis, à Colombes (Seine). — Procédé de fabrication de noir de jais appliqué aux fils métalliques qui entrent dans la confection de la passementerie, tels que : traits, lamés, filés, ganses, tresses, soutaches, broderies, tissus métalliques, etc.

— 180351. — 18 décembre 1886, Langenhagen, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Politure de cuir appelée *Baume de noyau d'amandes*.

— 180398. — 21 décembre 1886, Barrett et Varley, représentés par Dufrené, rue de la Fidélité, 10, Paris. — Perfectionnements relatifs à la fabrication des bouchons pour les bouteilles.

VI. — Sucre.

— 179965. — 29 novembre 1886, baron de Bechtdsheim, représenté par Dieuaide, rue de la Banque, 18, Paris. — Améliorations aux machines à force centrifuge.

— 180028. — 2 décembre 1886, Paillazo et Guillot, boulevard Saint-Denis, 16, Paris, — Machine à fabriquer les pastilles et où l'air comprimé est employé.

— 180079. — 4 décembre 1886, Brin (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés à la fabrication du sucre.

— 180131. — 7 décembre 1886, Buro, représenté par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé pour éliminer la baryte du sucre.

— 180305. — 22 octobre 1886, Bhoubonemohone Ghoche, au quartier de Gonge, à Chandernagor. — Moulin destiné à extraire le jus de la canne à sucre.

VII. — Boissons.

— 179957. — 27 novembre 1886, Grasset, à Clermont-en-Argonne (Meuse). — Bouchon siphoïde mobile pouvant s'adapter à tous genres de bouteilles.

— 180122. — 7 décembre 1886, de Lamotte-Menier et Crétien, rue de Vaugirard, 108, Paris. — Nouvelle machine à boucher, spéciale à leur système de bouchage nommé *inviolable*.

— 180237. — 11 décembre 1886, Mayer, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système d'entonnoir pour l'envaisselage des liquides gazeux et autres.

— 180242. — 15 décembre 1886, Caillot et Voisin, rue Louis-Blanc, 30, à Lyon. — Soupape à joint plat sur plat, devant servir aux siphons de boissons gazeuses.

— 180296. — 15 décembre 1886, Frühinshotz frères, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Confection de caves, réservoirs, nouveau système.

— 180308. — 20 décembre 1886, Lerat, à Houdain [Avesnes] (Nord). — Bonde servant à boucher les tonneaux, portant une soupape automatique.

— 180381. — 20 décembre 1886, Passe, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Système de fermeture de bouteilles.

VIII. — Vin, alcool, éther, vinaigre.

— 179998. — 30 novembre 1886, Société Barris frères et Cerveaux, représentée par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Système de bouchage autohermétique pour le bouchage des vins de Champagne et autres boissons ou liquides sous pression.

— 180039. — 2 décembre 1886, Busaude, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Production de l'alcool pour le traitement de la racine de Manioc.

— 180205. — 13 décembre 1886, Lutz fils aîné, rue du Vieux-Chemin de Coueron, à Nantes. — Tube jaugeur des divers liquides.

— 180207. — 10 décembre 1886, Nicloz, rue des Francs-Bourgeois, 22, Paris. — Machine à boucher les bouteilles, à compression latérale.

— 180219. — 11 décembre 1886, Société Glaconfils et Lecourt, représentés par Marillier et Robelet, boulevard de Strasbourg, 26, Paris. — Nouvelle machine à rincer les bouteilles.

— 180343. — 18 décembre 1886, de Mestre, représenté par Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 22, Paris. — Nouveau bouchon destiné au bouchage hermétique des vins de Champagne et autres vins mousseux.

— 180362. — 22 décembre 1886, Dabrin et Ransan, à Auch. — Système de cuves à fabriquer le vinaigre.

IX. — Substances organiques, alimentaires et autres et leur conservation.

— 179950. — 13 novembre 1886, Salvat, représenté par le sieur Salvat (Lucien), comptable aux chemins de fer du Midi, à Mont-de-Marsan. — Procédé nouveau pour la conservation du bois.

— 180041. — 2 décembre 1886, Warren, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Nourriture perfectionnée destinée au bétail et autres animaux.

— 180047. — 6 décembre 1886, Lestendie, rue Couissan, 36, Bordeaux. — Séchage des morues et autres poissons dans des bâtiments couverts, par l'air froid desséché, ou par l'air chauffé avec ventilation énergique, par procédés industriels ou artificiels.

— 180149. — 11 décembre 1886, Bruère, à Bègles (Gironde). — Sécheuse mécanique spécialement appliquée au séchage des morues.

180173. — 13 décembre 1886, Wasilewski, à Bourbon-l'Archambault (Allier). — Produit nommé macédoine de légumes de *F.-D. Wasilewski.*

— 180210. — 10 décembre 1886, Martin, représenté par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Fabrication et emploi d'un agent antiputrescible et préservateur des substances organiques en général.

— 180246. — 17 décembre 1886, Bruère, à Birambits-Bègles (Gironde). — Epongeuse mécanique avec ou sans vapeur, spécialement appliquée à l'épongeage des morues.

— 180264. — 17 décembre 1886, Gutton, rue Gambetta, 42, Nancy. — Système de fermeture dit : *Bouchage à clavette.*

— 180391. — 23 décembre 1886, Chiari et Mosser, système G.-T.-N, rue Lépante, 13, à Nice. — Appareil universel à conserver par le vide.

BREVETS PRIS EN FRANCE AYANT DES RAPPORTS AUX ARTS CHIMIQUES

Avril 1887.

— 180012. — 1er décembre 1886, Griffin, représenté par Brandon, rue Laffitte, 1, Paris. — Appareil servant à distribuer les engrais liquides, les insecticides, etc.

— 179976. — 29 novembre 1886, Waltmough, représenté par Gudman et Ce. — Perfectionnement dans les appareils employés dans la teinturerie.

— 180011. — 1er décembre 1886, Pfirsch et Kirchnev, représentés par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Procédé servant à rendre imputrescibles les tissus végétaux.

— 180010. — 1er décembre 1886, Boulart, représenté par Pagès et Joubert, rue Sainte-Apolline, 2, Paris. — Nouveau procédé de fabrication de fontes de moulage.

— 179954. — 18 novembre 1886, Sauvage, élisant domicile chez le sieur Lapostolest, hôtelier à Belfort. — Appareils réfrigérants et wagons pour transport de liquides et viandes fraîches.

— 179955. — 20 novembre 1886, Fontenilles, rue du Faubourg-Saint-Denis, 146, Paris. — Utilisation du chlorure de magnésium à la production, dans le vide, de très basses températures.

— 179945. — 9 octobre 1886, Société du *Familistère de Guise Godin, et Ce*, rue Louis-Blanc, 66, Paris. — Fabrication nouvelle de produits céramiques.

— 179991. — 30 novembre 1886, Gitman, représenté par Mennons jeune, boulevard des Capucines, 24, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication de la poterie poreuse.

— 180038. — 2 décembre 1886, Société Picard et Ce, représentée par Blétry frères, boulevard de Strasbourg, 2, Paris. — Nouveau procédé de reproduction et de gravure de dessins sur verre, cristal, glace, faïence, porcelaine, pierre et tous métaux.

— 180001. — 30 novembre 1886, Jumelle, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de détannage rapide des peaux.

— 180091. — 6 décembre 1886, Ducasse (les sieurs), à Lectoure (Gers). — Produit insecticide dit *Marcelline*, destiné à préserver les vignes du phylloxera.

— 180089. — 4 décembre 1886, Brin (les sieurs), représentés par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.

— 180135. — 7 décembre 1886, Engelmann, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de fabrication des vitraux pour gravure à l'acide fluorhydrique et application de couleurs vitrifiables à l'aide de la décalcomanie.

— 180074. — 4 décembre 1886, Killner, représenté par Elsner et Nauhardt, boulevard Magenta, 30, Paris. — Procédé pour la fabrication de la cellulose de bois.

— 180252. — 13 décembre 1886, Montupet, rue de la Voûte, 19, 21 et 22, Paris. — Nouveau traitement rationnel complet et inodore des vidanges.

— 180255. — 13 décembre 1886, de Lagénardière et Broallier, représentés par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Procédé d'imperméabilisation des tissus.

— 180197. — 9 décembre 1886, Lauer, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Procédé et appareils perfectionnés pour faire sauter simultanément plusieurs trous de mine.

— 180194. — 9 décembre 1886, Slater, représenté par Assi et Genèse, boulevard Voltaire, 36, Paris. — Perfectionnements dans la fabrication ou la production d'alliages métalliques.

— 180269. — 14 décembre 1886, Crooke (les sieurs), représentés par Albert Cahen, boulevard Saint-Denis, 1, Paris. — Procédé de traitement et de désargentation de la malte de cuivre et des minerais de cuivre analogues à la malte de cuivre.

— 180397. — 21 décembre 1886, Gary, rue du Faubourg-du-Temple, 27, Paris. — Fabrication d'un pain spécial phosphaté.

— 180277. — 14 décembre 1886, Randall, représenté par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. — Perfectionnements dans le traitement des fibres de soie et des cocons.

— 180352. — 18 décembre 1886, Désiré, représenté par Chassevent, boulevard Magenta, 11, Paris. — Perfectionnements apportés aux machines à décortiquer les fibres des plantes textiles ou fibreuses.

— 180357. — 18 décembre 1886, Holliday, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Perfectionnements dans la teinture de coton ou autre fibre végétale par les couleurs azoïques.

— 180389. — 20 décembre 1886, Holliday, représenté par Armengaud jeune. — Perfectionnements dans la teinture de la laine et autres fibres textiles.

— 180306. — 16 octobre 1886, Levat, à Nouméa (Nouvelle-Calédonie). — Traitement par voie mixte, des minerais de nickel et de cobalt.

— 180307. — 13 octobre 1886, Levat, à Nouméa (Nouvelle-Calédonie). — Traitement par voie sèche, des minerais de nickel et de colbat.

— 180284. — 14 décembre 1886, de Stoppani, représenté par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé et appareil pour la fabrication de la glace transparente.

— 180373. — 20 décembre 1886, Fritschi et Beaufils, représentés par Matray et Ce, boulevard Henri IV, 31, Paris. — Préparation industrielle de l'hydrogène pur par le chlorure cuivreux, procédé *A. Fritschi et E. Beaufils.*

— 180291. — 15 décembre 1886, Hermite, Paterson et Cooper, représentés par Delage, rue Saint-Sébastien, 45, Paris. — Perfectionnements dans les appareils destinés à la préparation de bains servant à blanchir la pâte de papier par l'électrolyse.

— 180285. — 14 décembre 1886, Société Worms et Bâle, représentée par Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, Paris. — Procédé de tannage rapide par tambours rotatifs avec application de l'électricité.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie HACHETTE et Ce, boulevard Saint-Germain, 79.

Le pétrole, par W. de Fonvielle.

Cet ouvrage tout d'actualité, car on ne s'est jamais autant occupé de ce corps, vient d'être traité dans un charmant volume qui fait partie de la *Bibliothèque des Merveilles.* 29 jolies gravures enrichissent les 17 chapitres de cet ouvrage dû à la plume savante de M. W. de Fonvielle, la providence des éditeurs. — Prix du volume de 276 pages, 2 fr. 25.

Libraire GEORGES MASSON, Éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain.

Précis de zoologie médicale, par le docteur G. Carlet, professeur à la Faculté des sciences et à l'Ecole de médecine de Grenoble. — Deuxième édition, entièrement refondue. — 1 vol. de 638 pages. — Édition diamant avec 542 figures dans le texte. Richement cartonné, tranche rouge. — Prix : 7 fr. 50.

Des progrès accomplis sur la question de la rage et de la part qui en revient à la théorie nerveuse, par le docteur Duboué (de Pau), membre correspondant de l'Académie de médecine. — Brochure grand in-8° de 66 pages.

Tables indiquant les rapports des degrés de l'aréomètre de Baumé, suivies des formules servant aux calculs des tables, par H. Courtonne. — Prix, 25 centimes, chez Brewer frères, 43, rue Saint-André-des-Arts.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

Paris. — Imprimerie L. Baudoin et Ce, 2, rue Christine.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe Partie (2e semestre) du tome Ier (4e série) de l'année 1887 du *Moniteur scientifique*.

Août. — 548e Livraison.

Septembre. — 549e Livraison.

Octobre — 550ᵉ Livraison.

Novembre. — 551e Livraison.

Décembre. — 552e Livraison.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XXIX DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1887

Juillet (Livraison 547).

Août (Livraison 549).

Septembre (Livraison 549).

C

D

E

F

G

H

I

L

M

N

O

P

T

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

C

D

E

F

G

H

J

M

S

Z

FIN DES DEUX TABLES GÉNÉRALES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1887.